#### О.Ю. Плотинская

Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН, г. Москва plotin@igem.ru

## Рений в молибдените порфировых месторождений Урала: региональная эволюция

Особенностям распределения Re в молибдените месторождений порфирового семейства посвящено много работ [Berzina et al., 2005; Sinclair et al., 2016 и др.]. Однако в масштабах отдельного региона закономерности распределения Re рассматриваются исключительно редко, например, [Грабежев, 2013]. В данной работе предпринята попытка проследить вариации содержаний Re в молибдените порфировых месторождений в процессе эволюции Уральского региона от островодужной до коллизионной обстановок. Закономерности пространственного и временного распределения порфировых систем на Урале рассмотрены ранее в работах [Грабежев, Белгородский, 1992; Plotinskaya et al., 2017]. Месторождения и рудопроявления порфирового типа приурочены к островодужным террейнам: силурийскому Восточно-Уральскому, девонскому Магнитогорскому и каменноугольному Зауральскому [Puchkov, 2017]. Большинство месторождений связано с разновозрастными процессами субдукции, но некоторые – с коллизией дуга-континент (Верхнеуральское в Магнитогорской мегазоне).

Содержания Re в молибдените определялись в ЦКП «ИГЕМ-Аналитика» по методикам, описанным в [Plotinskaya et al., 2018], методом ЛА ИСП МС, за исключением месторождения Салават, где из-за малых размеров выделений использовался рентгеноспектральный микроанализатор. Всего изучено восемь месторождений, на каждом из которых исследовано от одного до пяти образцов молибденита. Содержания Re в молибдените варьируют от менее 10 до 7500 г/т, причем в пределах одного месторождения и даже одного образца разброс может составлять один-два порядка. Поэтому в дальнейшем мы будем оперировать средними геометрическими значениями содержаний Re.

На рисунке 1 представлены графики зависимости средних геометрических значений содержаний Re в молибдените от основных геохимических параметров порфировых месторождений и материнских интрузивных пород. Как видно, для месторождений с более высоким содержанием Cu и низким – Mo (рис. 1a, б), в целом, характерны более высокие содержания Re в молибдените, однако корреляция между Cu/Mo отношением и количеством Re ниже порога значимости. Значимая положительная корреляция существует между содержанием Re и абсолютным возрастом месторождений. Кроме того, имеется отрицательная зависимость между содержанием Re и количеством SiO<sub>2</sub>, щелочей и содержанием K<sub>2</sub>O в породах, ассоциирующих с порфировым оруденением (рис. 1г, д, е), за счет того, что породы молибденпорфировых месторождений (Верхнеуральского и Талицкого) принадлежат субщелочной высококалиевой серии (рис. 1e). Кроме того, отрицательная корреляция установлена между содержаниями Re и РЗЭ и отношениями La/Yb и Sm/Yb в породах (рис. 1ж). Таким образом, месторождения с пониженным содержанием Re в молибдените связаны с более дифференцированными магматическими породами.



Рис. 1. Графики зависимости средних геометрических значений содержаний Re в молибдените порфировых месторождений Урала (данные автора) от различных геохимических и петрохимических параметров (данные из работ [Грабежев, Белгородский, 1992; Plotinskaya et al., 2017]).

Месторождения: То – Томино, ЗД – Зеленый Дол, С – Салават, Во – Вознесенское, ВУ – Верхнеуральское, М – Михеевское, Б – Бенкала, Та – Талицкое.

На рисунке 2 показаны вариации средних содержаний Re в молибдените в зависимости от возраста месторождений и геотектонической обстановки их формирования. Видно, что наиболее высокие содержания Re в молибдените месторождений, связанных с субдукцией в обстановке океанических островных дуг (Томино, Зеленый Дол, Вознесенское), значительно более низкие – в молибдените месторождения Бенкала, образовавшемся в обстановке активной континентальной окраины, и самые низкие – на месторождениях, связанных с коллизион-



Рис. 2. Средние содержания Re в молибдените в зависимости от возраста месторождений и геотектонической обстановки их формирования.

ными процессами (Талицкое). Таким образом, изменение содержаний Re в молибдените отражает эволюцию как отдельных островодужных террейнов, так и Уральского региона в целом. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-00254).

#### Литература

*Грабежев А.И.* Рений в медно-порфировых месторождениях Урала // Геология рудных месторождений. 2013. Т. 55. № 1. С. 16–32.

Грабежев А.И., Белгородский Е.А. Продуктивные гранитоиды и метасоматиты меднопорфировых месторождений. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1992. 198 с.

*Berzina A.N., Sotnikov V.I., Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G.* Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia // Ore Geology Reviews. 2005. Vol. 26. P. 91–113.

Plotinskaya O.Y., Abramova V.D., Groznova E.O., Tessalina S.G., Seltmann R., Spratt J. Trace element geochemistry of molybdenite from porphyry Cu deposits of the Birgilda-Tomino ore cluster (South Urals, Russia) // Mineralogical Magazine. 2018. Vol. 82 (S1). P. S281–S306.

Plotinskaya O.Y., Grabezhev A.I., Tessalina S., Seltmann R., Groznova E.O., Abramov S.S. Porphyry deposits of the Urals: geological framework and metallogeny // Ore Geology Reviews. 2017. Vol. 85. P. 153–173.

*Puchkov V.N.* General features relating to the occurrence of mineral deposits in the Urals: What, where, when and why // Ore Geology Review. 2017. Vol. 85. P. 4–29.

Sinclair W.D., Jonasson I.R., Kirkham R.V., Soregaroli A.E. Rhenium in Canadian mineral deposits // Geological Survey of Canada. 2016. Open file 7780.

А.И. Брусницын<sup>1</sup>, Е.Н. Перова<sup>1</sup>, С.А. Садыков<sup>2</sup> <sup>1</sup>– Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург brusspb@yandex.ru <sup>2</sup>– Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс

## Барит-свинцовое оруденение в рифовых известняках месторождения Ушкатын-Ш (Центральный Казахстан): условия локализации, состав, генезис

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км к западу от г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно интересно тем, что здесь в пределах осадочных отложений близкого возраста и состава локализованы стратиформные залежи барит-свинцовых и железо-марганцевых руд. Пласты железных и марганцевых руд имеют гидротермально-осадочное происхождение [Каюпова, 1974; Рожнов, 1982]. В то же время, генезис барит-свинцовых руд вызывает дискуссию. Гидротермальное, наложенное на осадочные карбонатные породы, образование этих руд не вызывает сомнений. Спорными остаются возраст и геологическая обстановка развития гидротермальных процессов. Считается, что барит-свинцовые руды формируются либо одновременно [Скрипченко, 1989], либо намного позже железо-марганцевых отложений [Каюпова, 1974; Рожнов, 1982]. Но детально механизмы накопления барит-свинцовых руд и их генетические взаимоотношения с железными и марганцевыми рудами до недавнего времени не изучались. Другим вопросом, требующим объяснения, является почти полное отсутствие цинка в составе барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III. В рудах большинства других генетически родственных объектов этого же региона свинец и цинк содержатся в сопоставимых количествах [Жайремский ГОК, 2015]. Начатые нами в 2016 г. исследования призваны восполнить отмеченные пробелы.

Месторождение локализовано в северо-западном борту эпиконтинентальной рифтогенной структуры (Жальминского грабена), в зоне фациального замещения континентальных терригенных отложений морскими карбонатными [Каюпова, 1974; Рожнов, 1982; Скрипченко, 1989]. Рудовмещающими являются породы верхнего девона. В северо-восточной части месторождения они представлены красноцветными песчаниками и алевролитами, на которых залегают линзы рифовых известняков и продукты их разрушения – известковые алевролиты, песчаники и брекчии. К этим породам приурочено барит-свинцовое оруденение. В южном и западном направлениях и вверх по разрезу рифогенные породы вытесняются органогеннодетритовыми слоистыми известняками, содержащими пласты железных и марганцевых руд.

Рифогенный комплекс состоит из фрагментов органогенных водорослевых построек и разделяющего их обломочного материала. Комплекс слагает шнуровидное линзовидное тело протяженностью 500 м, мощностью до 100 м, прослеживающийся на глубину до 600 м. В основании осадочных отложений установлен крупный конседиментационный разлом, ограничивающий один из уступов палеорифта. Барит-свинцовое оруденение почти полностью сосредоточено в рифогенных известняках. Руды слагают линзовидную залежь мощностью от 3 до 40 м, протяженностью почти 500 м. Внутри залежи барит-свинцовая минерализация распределена очень неравномерно, поэтому ее границы определяются по результатам опробования.

Главными минералами руд являются кальцит, барит и галенит, второстепенными – кварц, гематит, сфалерит, пирит, мусковит, шамозит, калиевый полевой шпат, альбит, доломит, родохрозит и флюорит, акцессорными – серебро, рутил, ильменит, халькозин, акантит, халькопирит, пираргирит, тенантит, циркон, пирофиллит, апатит. В качестве гипергенных минералов установлены церуссит, пироморфит, каолинит, монтмориллонит и малахит. В зоне окисления церуссит является одним из главных минералов. Текстуры руд послойно-полосчатые, гнездовидно-сетчатые, сплошные пятнистые, реже встречаются брекчиевидные, брекчиевые и прожилковые текстуры.

Строение руд свидетельствует о том, что осаждение барита, галенита и других минералов происходило в открытом поровом пространстве и при частичном растворении известняков вдоль пути просачивания металлоносных растворов. Текстурный рисунок руд во многом контролируется геометрией распределения в известняках пористых участков, алевролитовых слойков, в том числе разделяющих интракластовые блоки, появившихся еще на стадии формирования рифовых построек, трещиноватых и брекчированных зон. То есть в период накопления рудного вещества карбонатные отложения были не полностью литифицированы, постседиментационная перекристаллизация кальцита и других минералов затронула не весь объем рифогенных отложений, и в них сохранялись проницаемые для гидротерм участки.

Значения  $\delta^{34}$ S (VCDT) в барите варьируют от 9.3 до 15.3 ‰ (в среднем, 12.4 ‰), в сульфидном концентрате, состоящем преимущественно из галенита, варьируют от –25.7 до –12.6 ‰ (в среднем, –18.3 ‰). Такие соотношения изотопов указывают на образование барита при участии изотопно-тяжелой серы растворенного в морской воде сульфат-иона, а сульфидов – за счет обогащенного легким изотопом <sup>32</sup>S сероводорода, образующегося на стадии раннего диагенеза осадков в ходе бактериальной сульфат-редукции [Hoefs, 2018]. Величины  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  (VPDB) в кальците вмещающих руды известняков варьируют от –2.9 до 3.5 ‰ (в среднем, 0.2 ‰). Эти цифры свидетельствуют о том, что главным источником углерода для кальцита известняков служил бикарбонат морской воды. Вместе с тем, обращает на себя внимание наличие кальцита с отрицательными значениями  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ . В этих случаях в образовании карбонатов, помимо бикарбоната морской воды, принимала участие также и обогащенная легким изотопом углерода <sup>12</sup>C углекислота, выделяющаяся при разложении захороненного в осадке углеродистого органического вещества.

Барит-галенитовые руды образовались в приповерхностных условиях в период формирования рифовых построек или сразу после их отмирания и перекрытия более молодыми осадками. В пользу этого свидетельствует совокупность следующих фактов:

- узкий стратиграфический размах оруденения;

- стратиформный тип рудоносной залежи с локализацией барит-галенитовых скоплений почти исключительно в пределах линзовидных тел рифовых известняков;

 приуроченность рудных тел к зоне «активного» в период накопления осадков конседиментационного разлома, но отсутствие прожилкового или иного оруденения на участках поздних тектонических нарушений как подстилающих, так и (что особенно важно) перекрывающих месторождение пород;

- текстурный и структурный облик руд, свидетельствующий, во-первых, об отложении рудных минералов в еще не полностью консолидированных карбонатных отложениях, а, вовторых, об образовании руд до начала складчатых деформаций осадочных толщ;

- изотопный состав серы и углерода, несущий признаки участия морской воды и раннедиагенетических бактериальных процессов в образовании барита и сульфидов.

В строении осадочной толщи месторождения Ушкатын-III проявлена латеральная зональность одновозрастных отложений с замещением рифового комплекса, вмещающего барит-галенитовые руды, пачкой слоистых известняков, содержащих пласты железных и марганцевых руд. Характерной особенностью всех пород железо- и марганценосной пачки являются высокие концентрации Zn, Ba, Pb, As, Sr и Cd [Брусницын, 2020]. В известняках установлена вкрапленность галенита и сфалерита, а в железных и марганцевых рудах – минералов F, S, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba и Pb. Равномерное распределение микроэлементов в основной массе пород свидетельствует о накоплении их одновременно с формированием рудоносных отложений. Если полиметаллическая минерализация была поздней по отношению к железо-марганцевой, как это предполагали первые исследователи месторождения [Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982], то трудно объяснить, почему обогащение редкими элементами происходило не по отдельным тектоническим нарушениям, а по всему объему уже сформировавшейся рудоносной пачки. В свою очередь, барит-галенитовые руды содержат минералы Fe и Mn – родохрозит, гематит, пирит и шамозит.

Пространственная и временная сопряженность, общие черты геохимии и минералогии роднят барит-галенитовые, железные и марганцевые руды. Вероятнее всего, они начинали образовываться одновременно и являлись продуктами развития единой гидротермальной системы. Приуроченные к зоне конседиментационного разлома барит-галенитовые скопления в карбонатных рифовых постройках накапливались непосредственно на участке просачивания гидротерм, а расположенные на удалении от разлома железо- и марганценосные отложения представляют собой дистальные фации металлоносных отложений.

Несущие Ва, Pb, Zn, Fe и Mn растворы характеризовались низкими *p*H и E*h* и не содержали серу. Разгрузка гидротерм происходит в результате снижения температур (при смещении гидротерм с морской водой), увеличения *p*H (за счет реакции раствора с карбонатными отложениями), увеличения E*h* (за счет растворенного в морской воде кислорода), появления  $SO_4^{2-}$  (в составе морской воды) и  $H_2S$  (вырабатываемого в процессе бактериальной сульфатредукции). Разделение элементов происходит из-за наличия градиента физико-химических параметров в области рудоотложения.

Барит и галенит осаждаются в умеренно восстановительных обстановках при почти равных и низких концентрациях сульфат- и сульфид-ионов в растворе. Однако подобные условия не являются геохимическим барьером для сульфидов Zn, Fe и Mn. Для образования сфалерита требуются почти на три порядка более высокие концентрации сульфидной серы, чем для кристаллизации галенита. Этот момент имеет принципиальное значение. Нет оснований считать, что, в отличие от других месторождений данного региона, ушкатынские руды образуются за счет каких-то «особых» гидротерм, специализирующихся именно на Pb. Кроме того, в марганцевых рудах и вмещающих их известняках самого месторождения Ушкатын-III средние отношения Zn/Pb варьируют от 1/1 до 460/1. То есть, Zn был в рудообразующей системе, но из-за низких концентраций  $H_2S$  отсутствовали условия для массового осаждения системе, но из-за низких концентраций  $H_2S$  отсутствовали условия для массового осаждения системе, но из-за низких концентраций  $H_2S$  отсутствовали условия для массового осаждения системе, но из-за низких концентраций  $H_2S$  отсутствовали условия для массового осаждения системе, но из-за низких концентраций  $H_2S$  отсутствовали условия для массового осаждения системе, но из-за низких концентраций  $H_2S$  отсутствовали условия для массового осаждения сралерита. Еще более высокие, чем для сфалерита, концентрации  $H_2S$  необходимы для кристаллизации сульфидов Fe и Mn. Поэтому, также как и Zn, эти металлы сохранялись в растворе и покидали область рудоотложения. В дальнейшем, Fe и Mn накапливаются в окислительных условиях, а Zn рассеивается в окружающей среде.

Таким образом, приуроченность барит-свинцовых залежей к краевой части палеоконтинентального рифта, локализация среди карбонатных отложений, явные признаки гидротермального наложенного на вмещающие породы происхождения рудной минерализации при отсутствии большого временного интервала между породо- и рудогенезом, высокие содержания в рудах сульфидной составляющей, негативные значения  $\delta^{34}$ S в сульфидах объединяют месторождение Ушкатын-III с месторождениями так называемого ирландского типа. Последние в настоящее время рассматриваются как промежуточные по условиям и механизмам формирования между месторождениями SEDEX (*Sedimentary exhalative*) и MVT (*Mississippi Valley-type*) типов [Wilkinson, 2014]. Особенность объектов всех перечисленных типов состоит в том, что они образуются за счет растворов, циркулирующих в осадочных толщах, а вклад магматических (главным образом, вулканических) процессов, если и проявлен, то сводится к поставке тепла, активизировавшего гидротермальную систему. Растворы формируются при участии захороненных эвапоритовых рассолов, а главным источником рудных элементов служат обломочные красноцветные отложения. Однако от эталонного для ирландского типа месторождения Лишен (*Lisheen*) месторождение Ушкатын-Ш отличается высокими содержаниями барита, очень низкими – сфалерита, а, кроме того, барит-галенитовое оруденение здесь сопровождается крупными залежами гидротермально-осадочных руд Fe и Mn. Таким образом, месторождение Ушкатын-Ш имеет свою ярко выраженную специфику и может быть выделено в особый тип, объединяющий приповерхностные гидротермальные (BaSO<sub>4</sub>–Pb) и гидротермально-осадочные (Fe–Mn) залежи.

#### Литература

*Брусницын А.И.* Геохимия марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Металлогения древних и современных океанов-2020. Критические металлы в рудообразующих системах. Миасс: Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, 2020. С. 41–45.

Жайремский горно-обогатительный комбинат. Годовой отчет за 2015 год. Издательство АО ЖГОК, 2015. 103 с.

Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. 232 с.

*Митряева Н.М.* Минералогия барит-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 219.

*Рожнов А.А.* Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 116–121.

*Скрипченко Н.С.* Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, 1989. 207 с.

Hoefs J. Stable isotope geochemistry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2018. 437 p.

*Wilkinson J.J.* Sediment-hosted zinc-lead mineralization: processes and perspectives // Treatise on geochemistry. Second edition. Vol. 13. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 219–250.

Н.П. Сафина, И.Ю. Мелекесцева, Н.Р. Аюпова

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии, Институт минералогии, г. Миасс, safina@ilmeny.ac.ru

## Минералого-геохимические особенности пиритовых конкреций рудных диагенитов колчеданных месторождений Урала

Пиритовые конкреции широко распространены в колчеданных месторождениях Урала. Они встречаются в околорудных вулканогенно-осадочных породах (черные сланцы, госсаниты и др.) и рудных диагенитах – тонкослоистых рудах, преобразованных в условиях диагенеза и обогащенных пиритом, халькопиритом, пирротином, галенитом, сфалеритом, магнетитом, гематитом [Maslennikov et al., 2019]. В настоящей работе приведены результаты сравнения морфологии и минералого-геохимических особенностей конкреций пирита из рудных диагенитов слабометаморфизованных колчеданных месторождений, принадлежащих различным рудно-формационным типам и ассоциирующих с различными фоновыми осадками: Сафьяновское (черные сланцы, рудно-алтайский), Талганское (гиалокластиты, уральский) и Дергамышское (серпентиниты, атлантический).

Сафьяновское медно-цинково-колчеданное месторождение расположено в Режевском рудном районе на Среднем Урале, в пределах Восточно-Уральского поднятия. Рудовмещающей является толща дацитов и риолитов среднего девона с прослоями вулканогенно-осадочных пород и черных сланцев мощностью до 500 м [Язева и др., 1991]. Месторождение вклю-

Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

чает десять рудных линз мощностью до 40 м, залегающих на трех стратиграфических горизонтах на глубинах от 190 до 400 м. По результатам картирования рудная залежь реконструирована как сильно разрушенный холм черного курильщика, расчлененный многочисленными телами дацитового состава [Масленников, 2006]. Его основу составляют гидротермальные руды с трубами черных курильщиков, оруденелой фауной и колломорфными текстурами. На склонах и флангах холмообразной залежи отмечается чередование обломочных сульфидных слоев (брекчии, песчаники и диагениты) с черными сланцами. Мощность горизонтов достигает 5 м.

Талганское медноколчеданное месторождение расположено в Верхнеуральском рудном районе на Южном Урале в пределах Западно-Магнитогорской зоны. Рудовмещающей является риолит-дацитовая толща среднего девона мощностью 170–1000 м. На месторождении присутствует около 10 рудных линз мощностью 1–30 м, залегающих на глубинах 100–270 м. Реликтовый сульфидный холм перекрыт мелкообломочными рудами и слоистыми госсанитами [Масленников, 2006]. На склонах холма встречаются сульфидные брекчии с обломками халькопирит-пирит-сфалеритовых труб черных курильщиков. Тонкослоистые руды (в том числе рудные диагениты) широко распространены на флангах месторождения, где они образуют несколько горизонтов мощностью 2.5–2.8 м, разделенных ярко-красными слоями хлоритизированных гиалокластитов и госсанитов.

Дергамышское кобальт-медноколчеданное месторождение находится в Баймак-Бурибайском рудном районе на юге Республики Башкортостан. Месторождение приурочено к зоне Главного Уральского разлома, находится на западном крыле региональной синформы [Зайков и др., 2009]. Рудовмещающей является толща, сложенная брекчированными серпентинитами мощностью 300–400 м. Основное рудное тело имеет ширину 150–200 м, мощность 6.5–40 м. Оно состоит из линз, пересекающихся с тонкими прослоями брекчированных серпентинитов и хлоритизированных ультрамафитов. Рудная залежь реконструирована как сильно разрушенный сульфидный холм с обломками халькопирит-пиритовых и кальцит-пиритовых труб черных курильщиков, колломорфных руд и оруденелой фауны [Масленников и др., 2014]. Верхняя часть сульфидного холма сложена крупнообломочными пиритовыми брекчиями с обломками халькопирит-пиритовых труб, перекрытых прослоями сульфидных гравелитов, песчаников и алевролитов мощностью 1–10, редко, до 20 см.

Материал для исследований отобран авторами на месторождениях в ходе полевых работ. Оптические исследования аншлифов проводились на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Точечные анализы и микрогеохимическое картирование проведено на масс-спектрометре Agilent 7700х с программным комплексом Mass Hunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик Д.А. Артемьев). Содержания элементов-примесей в конкрециях Талганского месторождения получены методом ЛА-ИСП-МС в Тасманийском университете (г. Хобарт, Австралия, аналитики В.В. Масленников, С.П. Масленникова) на лазерном микрозонде New Wave Research UP-213, соединенного с масс-спектрометром Agilent 7700 х.

На *Сафьяновском месторождении* конкреции пирита широко распространены в сульфидно-черносланцевых диагенитах, которые представляют собой чередование сульфидных слоев (мощность 1–3 см) и черных сланцев (С<sub>орг</sub> до 3.5 мас. %) мощностью от нескольких миллиметров до 1 см. Конкреции размером 200 мкм имеют удлиненную морфологию и зональную структуру (рис. 1а). Ядро мелкокристаллического пирита (Py1) состоит из идио- и гипидиоморфных кристаллов (1–2 мкм) и редких фрамбоидов (5–7 мкм) пирита с включениями хлорита, гидрослюды, сфалерита и халькопирита. Ядро постепенно замещается ангедральным мелкозернистым пиритом (Py2) с включениями галенита, алтаита, блеклой руды, ковеллина и редких халькопирита и сфалерита. Внешняя кайма толщиной до 50–60 мкм сло-



Рис. 1. Пиритовые конкреции Сафьяновского (а), Талганского (б), Ишкининского (в) месторождений. Отраженный свет. Ру – пирит, ро – пирротин, chp – халькопирит, sph – сфалерит, gln – галенит.

жена крупнокристаллическим пиритом (РуЗ) с редкими включениями кварца, рутила, галенита и арсенопирита.

Пиритовые конкреции Талганского месторождения обнаружены в тонкослоистых сульфидно-карбонатно-гиалокластитовых диагенитах, которые представляют собой ритмичное переслаивание сульфидных слоев (мощностью до нескольких см) и пелитовых карбонатно-гиалокластитовых слоев (мощностью до 0.5 мм). Круглые конкреции диаметром 30– 200 мкм с трещинами синерезиса равномерно распределены в матрице диагенитов, состоящей из кварца, кальцита, хлорита и иллита (рис. 16). Конкреции имеют зональное строение с двумя, реже тремя зонами. Ядро состоит из мелкозернистого пирита (Ру1) с многочисленными включениями хлорита, иллита, кальцита, рутила, галенита, сфалерита и халькопирита (рис. 16). Кайма толщиной до 20–30 мкм сложена параллельно-столбчатыми субгедральными агрегатами пирита (Ру3) с редкими включениями халькопирита, галенита и ксенотима.

Пиритовые конкреции Дергамышского месторождения присутствуют в сульфидно-серпентинитовых гравелитах мощностью 20 см, расположенных в виде прослоя внутри рудного тела. Многочисленные линзовидные и сглаженные угловатые агрегаты кристаллического пирита размером от нескольких сотен микрометров до 3 мм характеризуются пористым ядром, состоящим из пластинчатых агрегатов пирротина (Ро) и нерудных минералов, образующих сетчатую структуру, окруженным каймой из кристаллического пирита (РуЗ) (рис. 1в). В ядре наблюдаются мелкие зерна пирита, халькопирита, пентландита и кобальтита.

По данным ЛА-ИСП-МС анализа в конкрециях Сафьяновского месторождения накапливается большая часть микроэлементов, включая (здесь и далее, среднее, г/т) Ti (24.3), Cr (3.4), As (0.6 %), Se (85.4), Mo (67.1), Ag (182), Sn (2.16), Ba (18.6), Au (11.2), Tl (11.1), Bi (11.9) и U (0.22). Конкреции Талганского месторождения насыщены V (2.9), Mn (231), Cu (0.2 %), Zn (82), Cd (4), Sb (185), Te (9.5), W (24) и Pb (0.3 %), а в конкрециях Дергамышского месторождения сосредоточены Co (627) и Ni (746). Максимальные содержания большинства элементов установлены в ядрах конкреций. Однако содержания некоторых элементов (Pb, As, Sb, Ti, Cu, Mn) в каймах конкреций иногда могут достигать максимума. Так, в промежуточной зоне конкреций Сафьяновского месторождения концентрируется Pb (0.3 %), а во внешней кайме – As (0.7 %) и Ti (30). В кайме конкреции Талганского месторождения накапливаются Cu (0.8 %) и Mn (734), Дергамышского – As (873) и Sb (42).

По данным ЛА-ИСП-МС картирования ядро конкреции Сафьяновского месторождения обогащено Zn, Mn, Au и Bi, а промежуточная зона – Мо и Bi в отличие от конкреций других месторождений (рис. 2). Общим для ядра конкреций Сафьяновского и Талганского месторождений является обогащение Co, Ni и Sb. На Дергамышском месторождении кайма конкреции неравномерно обогащена Co, Ni и Sb. Аналогичным образом As ведет себя в конкрециях Сафьяновского и Талганского месторождений, где он сосредоточен в каймах конкреций. В конкрециях Талганского месторождения As, наоборот, преобладает в ядре. Свинец концентриру-



Рис. 2. Карты распределения элементов-примесей в конкрециях пирита из сульфидно-черносланцевых диагенитов Сафьяновского месторождения.

ется в промежуточной зоне и ядре конкреций Сафьяновского и Талганского месторождений, соответственно, и неравномерно распределен в конкрециях Дергамышского месторождения. Содержания Си более высокие в ядре всех конкреций. Селен Сафьяновского и Дергамышского месторождений накапливается в ядре и кайме конкреций и относительно равномерно распределен в конкрециях Талганского месторождения. Серебро приурочено к ядру в конкрециях Талганского месторождения, промежуточной зоне и кайме в конкрециях Сафьяновского месторождения и равномерно распределено в конкрециях Дергамышского месторождения. Таллий обогащает ядро и промежуточную зону конкреций из Сафьяновского и Талганского месторождений и неравномерно распределен в кайме конкреции Дергамышского месторождения.

Ядра конкреций, как правило, обогащены микроэлементами по сравнению с другими зонами. Подобное распределение установлено в конкрециях пирита из колчеданных месторождений Лаханос (Турция) и Брейсмак-МакЛеод (Канада) [Genna, Gaboury, 2015; Масленников и др., 2017]. Это объясняется формированием ядра из диагенетических флюидов, обогащенных микроэлементами в результате растворения нестабильных первичных гидротермальных обломков пирита, сфалерита и халькопирита с включениями галенита, теллуридов, блеклых руд и других сопутствующих рудных минералов. Также низкотемпературный быстрый рост во время раннего диагенеза позволяет микроэлементам встраиваться в структуру пирита или концентрироваться в виде очень мелких (<5 мкм) включений [Large et al., 2007, 2009]. Кристаллический пирит по краям конкреций, в основном, обеднен микроэлементами из-за истощения позднедиагенетических поровых флюидов микроэлементами и его более медленной кристаллизации при относительно более высоких температурах, что приводит к кристаллизации включений акцессорных минералов.

Влияние фоновых отложений (черные сланцы, гиалокластиты, карбонаты, серпентиниты) очевидно из общего состава микроэлементов конкреций. В конкрециях из сульфидно-черносланцевых диагенитов Сафьяновского месторождения накапливается большая часть микроэлементов. Благоприятные восстановительные условия для накопления микроэлементов связаны с органическими осадками. Конкреции из сульфидно-карбонатно-гиалокластитовых диагенитов Талганского обогащены элементами, которые связаны с присутствием гиалокластического материала (V, Mn, W) и рудокластов с многочисленными включениями акцессорных Те-, Pb- и Sb-содержащих минералов (Cu, Zn, Cd, Te, Pb). По сравнению с конкрециями Сафьяновского и Талганского месторождений, конкреция из сульфидно-серпентинитовых диагенитов Дергамышского месторождения показывает максимальные содержания Со и Ni, которые являются типичными микроэлементами ультраосновных пород и первичных руд [Melekestseva et al., 2013].

Таким образом, независимо от рудно-формационного типа колчеданных месторождений (рудно-алтайский, уральский или атлантический), диагенетические процессы с образованием зональных конкреций пирита сходны для всех рассмотренных месторождений. Зональная структура конкреций отражает стадийность образования каждой зоны и указывает на то, что диагенез играет важную роль в формировании химического состава конкреций и набора акцессорных минералов. Присутствие различных фоновых отложений (черные сланцы, гиалокластиты, карбонаты, обломочные серпентиниты) является ключевым фактором, влияющим на разнообразие акцессорных аутигенных минералов в конкрециях пирита.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № АААА-А19-119061790049-3.

#### Литература

Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю., Артемьев Д.А., Юминов А.М., Симонов В.А., Дунаев А.Ю. Геология и колчеданное оруденение южного фланга Главного Уральского разлома. Миасс: Геотур, 2009. 376 с.

Масленников В.В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д. Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 340 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС // Минералогия. 2017. Т. З. № 3. С. 48–70.

Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского колчеданного месторождения в среднеуральском шарьяже // Геология рудных месторождений. 1991. Т. 33. № 4. С. 47–58.

*Genna D., Gaboury D.* Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: An example from the Bracemac-McLeod deposits, Abitibi, Canada, and implication for exploration // Economic Geology. 2015. Vol. 110. P. 2087–2108.

*Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., Danyushevsky L.V.* Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi Log deposit, Lena Gold Province, Russia // Economic Geology. 2007. Vol. 102. P. 1233–1267.

Large R.R., Danyushevsky L., Hollit H., Maslennikov V.V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // Economic Geology. 2009. Vol. 104. P. 635–668.

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Y., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P. et al. Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia // Minerals. 2019. Vol. 3. № 150.

*Melekestseva I.Y., Zaykov V.V., Nimis P., Tret'yakov G.A., Tessalina S.G.* Cu-(Ni-Co-Au)-bearing massive sulfide deposits associated with mafic-ultramatic rocks of the main Urals fault, South Urals: Geological structures, ore textural and mineralogical features, comparison with modern analogs // Ore Geology Reviews. 2013. Vol. 52. P. 18–37.

#### Л.Р. Жданова

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург zh\_lada00@mail.ru

## Редкие минералы марганцевых пород Учалинского медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал) (научный руководитель – к.г.-м.н. Е.Н. Перова)

Совместная локализация колчеданных руд и марганцевых пород, которая проявляется на территории Учалинского месторождения (Южный Урал), дает возможность наблюдать разнообразие редких минералов. Марганцевые породы Учалинского месторождения впервые были описаны П.И. Пирожком с соавторами [Пирожок и др., 2000, 2012]. В этих работах кратко описаны породообразующие минералы марганцевых пород. При дальнейшем изучении марганцевых пород, пространственно сопряженных с колчеданными рудами, впервые обнаружены некоторые редкие минералы. Образцы для изучения были предоставлены кафедре минералогии СПбГУ П.И. Пирожком и М.И. Орловым.

Учалинское месторождение располагается на восточной окраине г. Учалы, в северной части Магнитогорского мегасинклинория, на основании которого, сложенном вулканогенными породами, залегают вулканогенно-осадочные и осадочные толщи, выполняющие мульды. Подавляющее большинство рудных тел месторождения залегает в породах карамалыташской свиты, которая подразделяется на четыре толщи: базальтовую, кислых вулканитов, базальтовых и андезибазальтовых вулканитов и дацитовых, риодацитовых и риолитовых вулканитов [Серавкин и др., 1994].

На Учалинском месторождении установлены три типа марганцевых пород: родонитовые, пьемонтитовые и браунитовые [Пирожок и др., 2012]. Изученные нами редкие минералы располагаются в родонитовых породах, представленных пластовыми телами небольшой мощности, которые приручены к андезибазальтовому и кремнистому комплексам, залегающим на северо-восточном фланге рудного поля [Пирожок и др., 2000]. Главными породообразующими минералами являются родонит, марганцевый гроссуляр, марганцевый андрадит, кальцит и тефроит [Пирожок и др., 2012]. В составе пород нами обнаружены редкие минералы – саркинит, свабит, черновит, а также редкоземельный минерал из группы эпидота. В ходе исследования четырех плоских полированных шлифов методом энергодисперсионного анализа был изучен химический состав минералов, а также формы выделения и минеральные ассоциации. Работы проведены с использованием ресурсов в РЦ «Геомодель» и РЦ «Микроскопии и микроанализа» СПбГУ.

Саркинит Mn<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH) – марганцевый арсенат, который образует агрегаты размером 5–25 мкм в ассоциации с марганцевыми гумитами, якобситом, гаусманитом, родохрозитом и флюоритом. В некоторых выделениях саркинита встречаются включения кутнагорита. Саркинит содержит примесь СаО (табл. 1).

*Свабит*  $Ca_5(AsO_4)_3F$  – минерал из класса арсенато-фосфатов диагностирован в ассоциации с марганцевыми гумитами, бементитом и якобситом. Он найден как в виде единичных зерен, так и скоплений агрегатов не более 20 мкм. В химическом составе свабита определены примеси MnO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (табл. 1).

Черновит YASO<sub>4</sub> – редкоземельный арсенат – обнаружен в составе родонит-кальцитовой и кальцит-гумитовой ассоциаций. В кальцит-гумитовой ассоциации черновит представлен одиночным изометричным выделением размером до 1 мкм, контактирующим со сплошными гумитовыми массами. В родонит-кальцитовой ассоциации минерал представлен изометрич-

ными выделениями не более 7 мкм в ассоциации с родонитом и кальцитом. Химический состав черновита представлен в табл. 1, из которой видно, что позицию У могут замещать РЗЭ.

Помимо описанных выше минералов в составе марганцевых пород обнаружен минерал из группы эпидота, содержащий в своем составе РЗЭ. Минерал найден в ассоциации с родонитом и марганцевым гроссуляром в виде скоплений агрегатов размером до 20 мкм или в виде единичных зерен, размеры которых не превышают 5 мкм. Химический состав и рассчитанные коэффициенты РЗЭ-эпидота по классификации, предложенной в работе [Armbruster et al., 2006], указывают на их принадлежность к изоморфному ряду эпидот-пьемонтит (табл. 2).

Образование описанных выше минералов, предположительно, связано с перекристаллизацией колчеданных руд, что, однако, не может объяснить содержание As. Данная работа подтверждает необходимость дальнейших исследований, нацеленных на более полное описание минералогии марганцевых проявлений Учалинского месторождения.

Таблица 1

10	Саркин	НИТ	Свабит		Черновит	
компоненты	1	2	1	2	1	2
SiO <sub>2</sub>	0.56	0.00	1.07	0.00	18.92	2.10
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.55	42.84	51.64	53.58	27.52	42.82
$P_2O_5$	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00
CaO	0.44	1.15	42.67	42.58	6.08	4.24
MnO	53.97	53.14	1.12	1.63	20.87	2.18
Y,O,	0.00	0.00	0.00	0.00	6.08	35.32
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.69
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.48
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.97
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.79
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.08
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57
F	0.00	0.00	2.05	2.14	0.00	0.00
Сумма	97.51	97.13	98.84	99.93	100.00	98.66
	Коэффи	циенты в к	ристаллохи	мической фор	муле	
Si	0.02	0.00	0.11	0.00	0.51	0.07
As	0.97	0.98	2.88	2.99	0.45	0.91
Р	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Сумма	0.99	0.98	3.02	2.99	1.04	0.98
Са	0.02	0.05	4.88	4.87	0.00	0.16
Mn	1.99	1.97	0.10	0.15	0.00	0.06
Υ	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66
Gd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Dy	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Nd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Sm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Er	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Yb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Сумма	2.01	2.02	4.98	5.01	0.96	0.99
F	0.00	0.00	0.69	0.72	0.00	0.00

#### Химический состав (мас. %) и коэффициенты в формуле минералов

*Примечание*. Расчет формул минералов проводился на четыре, восемь и два катиона для саркинита, свабита и черновита, соответственно, по методике [Булах и др., 2014].

#### Таблица 2

Химический состав (мас. %) и коэффициенты в формуле минерала группы эпидота

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	34.15	33.62	33.31	34.70	37.9
TiO,	0.00	0.00	0.00	0.15	6.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.9	20.35	15.97	21.07	18.84
FeO	6.44	5.10	11.66	1.95	4.84
MnO	6.23	6.52	5.19	11.89	5.50
MgO	0.00	0.00	0.97	0.34	1.03
CaO	15.98	16.27	16.97	17.44	19.27
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57	0.21	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.07	0.76	2.37	0.98	0.00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.58	1.65	4.23	1.44	1.15
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	0.65	0.00	0.00	0.00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.02	2.65	2.11	0.89	0.00
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83	0.50	0.00	0.00	0.00
Сумма	91.42	88.28	<i>92.78</i>	90.87	94.98
	Коэфф	ициенты	в формуле	2	
Ca	1.53	1.55	1.62	1.67	1.84
Y	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00
La	0.03	0.03	0.08	0.03	0.00
Ce	0.05	0.05	0.14	0.05	0.03
Pr	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
Nd	0.09	0.08	0.07	0.03	0.00
Sm	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
Сумма REE	0.25	0.21	0.29	0.10	0.03
$Mn^{2+}$	0.10	0.00	0.09	0.23	0.00
Сумма А	1.88	1.76	2.00	2.00	1.87
$Mn^{2+}$	0.01	0.00	0.18	0.02	0.00
Mn <sup>3+</sup>	0.35	0.49	0.13	0.62	0.37
Fe <sup>3+</sup>	0.47	0.38	0.88	0.14	0.32
Fe <sup>2+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.13	0.04	0.12
Al	2.16	2.14	1.70	2.15	1.76
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.38
Сумма М	3.00	3.01	3.01	2.98	2.95
Si	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
OH	1.20	1.22	1.18	1.46	1.10
0	11.80	11.78	11.82	11.54	11.90

Примечание. Расчет проводился на три катиона в позиции Si по методике [Булах и др., 2014].

## Литература

*Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г.* Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб: СПбГУ, 2014. 132 с.

Пирожок П.И., Перова Е.Н., Орлов М.П. Марганцевая минерализация Учалинского медно-колчеданного месторождения // Металлогения древних и современных океанов-2000. Открытие, оценка, освоение месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. С. 78–182. Пирожок П.И., Перова Е.Н., Орлов М.П. К вопросу о марганцевой минерализации на Учалинском месторождении (Южный Урал) // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. Уфа, 2012. № 9. С. 183–187.

Серавкин И.Б., Пирожок П.И., Скуратов В.Н. Минеральные ресурсы Учалинского ГОКа. Уфа: Башкирское книжное издательство, 1994. 328 с.

Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopi N.C., Gieré R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Yu., Pasero M. Recommended nomenclature of epidote-group minerals // European Journal of Mineralogy. 2006. Vol. 18. P. 551–567.

Л.Р. Тагирова<sup>1</sup>, Р.Р. Хасанов<sup>1</sup>, И.Ф. Каюмов<sup>2</sup> <sup>1</sup>– Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань leisan.tagirova@bk.ru <sup>2</sup>– ООО Геотехцентр, г. Орск

## Минеральный и химический состав руд Западно-Ащебутакского колчеданного месторождения (Орское Зауралье)

Рудная минерализация колчеданного типа широко распространена на Южном Урале в пределах Магнитогорской мегазоны и связана с островодужными вулканогенными формациями [Медноколчеданные..., 1988; Косарев, 2010]. Западно-Ащебутакское месторождение медно-цинковых руд находится в Домбаровском и Новоорском районах Оренбургской области и относится к Ащебутакскому рудному району, который расположен в пределах Ащебутакско-Джусинской структурно-формационной зоны Восточно-Магнитогорской палеоостровной дуги [Косарев, 2013; Гаськов, 2015]. Промышленное значение месторождения определяется высокой ценностью и востребованностью главного компонента руд – Си. В настоящей работе приведены результаты минералого-геохимического исследования рудной минерализации месторождения.

Месторождение приурочено к Ащебутакскому плутоно-вулканическому комплексу (D<sub>2</sub>-D<sub>3</sub>fr), где рудные тела залегают между толщами вулканитов преимущественно среднего и кислого состава. В пределах Западно-Ащебутакского месторождения выделено одно маломощное рудное тело пластообразной формы [Гаськов, 2015]. Главными рудными минералами являются пирит, халькопирит и сфалерит, второстепенными – галенит, теннантит, марказит и др. [Каюмов и др., 2017]. Нерудные минералы представлены кварцем, карбонатами и баритом. По содержаниям главных компонентов руды на месторождении разделены на медные и медно-цинковые типы. Структуры руд обычно зернистые, текстуры – массивные, прожилково-вкрапленные и брекчиевые. По структурно-текстурным особенностям руды подразделяются на два основных промышленных типа – сплошные и вкрапленные.

Образцы руд были изучены при помощи поляризационного микроскопа в отраженном свете. По морфологическим признакам в них можно выделить до трех генераций главных рудных минералов (пирит, халькопирит и сфалерит), характеризующих различные стадии формирования медно-цинковой минерализации.

Сплошные руды слагают большую часть рудного тела. Они характеризуются массивной, реже полосчатой текстурой и мелкозернистой структурой. В минеральном составе руд преобладают пирит, халькопирит и, реже, сфалерит. Второстепенные минералы представлены ковеллином, халькозином, борнитом, арсенопиритом, гематитом, марказитом и мельниковитом. Из нерудных минералов встречаются хлорит и серицит.

Вкрапленные руды обладают вкрапленной или прожилково-вкрапленной текстурой и преимущественно среднезернистой структурой. Главные рудные минералы представлены пи-

ритом, халькопиритом и сфалеритом, из второстепенных минералов встречаются теннантит и галенит. Минеральный состав вкрапленных руд отличается от руд сплошного типа большей частотой встречаемости сфалерита. Нерудные минералы представлены хлоритом, серицитом, флогопитом, мусковитом и карбонатами.

По данным рентгенофлюоресцентного анализа в рудах месторождения Zn (3.8 %) преобладает над Cu (1.9 %). По этому показателю месторождение относится к уральскому типу (Zn>Cu) [Серавкин, 2001]. В то же время, по ряду признаков колчеданные месторождения Домбаровского рудного района имеют сходство с рудами кипрского типа [Серавкин, 2001].

По данным ИСП МС руды месторождения содержат Pb, As, Cd, Sb, Se, Co, Ga и P3Э с широко варьирующими концентрациями (табл.) (масс-спектрометр ICap Qc, ThermoFisher (Германия), Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, аналитик Б. Гареев). Повышенные содержания Pb и Co характерны для сплошных руд, Cd и Se – для вкрапленных. Во вмещающих породах накапливаются Pb, Sb, Ga и P3Э. Суммарные содержания P3Э заметно выше в рудах вкрапленного типа и вмещающих породах и ниже – в сплошных рудах, что соответствует закономерностям, выявленным при изучении продуктов гидротермального рудообразования на дне Мирового океана [Бутузова, 2003]. Установлено, что Cu находится в отрицательной зависимости со всем комплексом P3Э, а Zn, напротив, демонстрирует положительные связи. Это может указывать на поступление P3Э совместно с Zn в составе более поздних порций рудных растворов, которые приводили к кристаллизации сфалерита. Европиевая аномалия (Eu/Sm) [Бутузова, 2003] невысокая и, в среднем, для руд и вмещающих пород месторождения составляет 0.24 (в сплошных рудах – 0.25).

Таблица

	Типы руд							Вмещ	ающие
Элементы		сплошные	e		вкрап	ленные		породы	
Pb	5202.8	536.2	2681.1	574.0	186.8	664.9	313.6	180.7	17.3
As	2462.1	1098.1	2020.3	2154.1	1264.6	1175.9	1238.9	154.2	30.6
Cd	71.72	93.87	356.3	903.1	200.7	83.78	24.45	2.12	2.13
Sb	87.48	55.18	123.7	68.52	39.34	55.76	187.7	114.3	5.7
Se	2.06	9.12	1.54	4.59	4.53	4.70	9.58	_	_
Co	208.8	400.9	78.43	85.64	288.7	152.80	24.48	12.82	16.71
Ga	13.20	6.49	20.08	81.91	12.78	14.83	6.04	10.28	23.29
La	1.46	2.35	0.10	7.94	2.04	1.51	0.92	6.82	12.01
Ce	1.19	5.33	_	18.75	5.13	3.11	1.60	10.91	22.05
Pr	_	_	_	2.34	_	_	_	1.02	2.20
Nd	1.14	5.07	0.22	14.16	4.56	4.10	2.25	6.76	9.65
Sm	0.20	1.30	0.10	2.49	1.43	1.64	0.93	1.77	1.91
Eu	0.06	0.29	0.05	0.47	0.33	0.31	0.27	0.56	0.45
Gd	0.16	1.26	0.11	1.89	2.11	2.62	1.50	1.39	1.26
Tb	0.02	0.20	0.02	0.34	0.40	0.47	0.29	0.17	0.16
Dy	0.11	1.18	0.19	2.17	2.62	3.31	2.11	0.73	0.95
Но	0.02	0.25	0.04	0.49	0.57	0.73	0.50	0.12	0.20
Er	0.05	0.75	0.14	1.48	1.68	2.29	1.58	0.27	0.64
Tm	0.01	0.11	0.02	0.23	0.25	0.35	0.24	0.03	0.11
Yb	0.05	0.72	0.15	1.62	1.70	2.41	1.67	0.18	0.76
Lu	0.01	0.11	0.03	0.22	0.25	0.35	0.24	0.03	0.11
ΣРЗЭ	4.48	18.92	1.17	54.59	23.07	23.2	14.1	30.76	52.46

#### Содержания элементов-примесей в рудах и породах Западно-Ащебутакского месторождения (г/т)

Примечание. Прочерк – содержания ниже предела обнаружения метода.

Таким образом, изученные руды Западно-Ащебутакского месторождения характеризуется определенной последовательностью кристаллизации минералов. Минералообразование происходило в две стадии. В первую стадию, в результате привноса Fe и Cu, кристаллизовались основные рудные минералы (пирит, халькопирит). На второй стадии происходило осаждение Zn и большого количества сопутствующих металлов (в т. ч. РЗЭ) с образованием более широкого спектра сульфидов (сфалерита, теннантита, галенита и др.).

#### Литература

*Бутузова Г.Ю*. Гидротермально-осадочное рудообразование в Мировом океане. М.: ГЕОС, 2003. 156 с.

Гаськов И.В. Особенности развития колчеданных рудно-магматических систем в островодужных обстановках Рудного Алтая и Южного Урала // Литосфера. 2015. № 2. С. 17–39.

Каюмов И.Ф., Галиченко В.Н., Гордеева Н.В., и др. Отчет о проведении оценочных работ на месторождении медно-цинковых руд Западно-Ащебутакское с подсчетом запасов по состоянию на 1.01.2017 г. Геологический отчет. Орск: Росгеолфонд, Центральное фондохранилище, 2017.

Косарев А.М. Геохимические особенности вулканогенных формаций Южного Урала и их продуктивность на колчеданное оруденение // Литосфера. 2010. № 3. С. 177–184.

Косарев А.М. Колчеданоносные вулканические пояса Магнитогорской мегазоны на Южном Урале // Колчеданные месторождения – геология, поиски, добыча и переработка руд. Мат. Всерос. научн. конф. (V Чтения пам. С.Н. Иванова). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2013. С. 80–82.

Медноколчеданные месторождения Урала. Геологическое строение / Прокин В.А., Буслаев Ф.П., Исмагилов М.И. и др. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 241 с.

Серавкин И.Б. Проблемы и некоторые результаты изучения колчеданных месторождений Южного Урала // Геологический сборник. Информационные материалы: юбилейный выпуск. Уфа: Уфимский научный центр, Институт геологии, 2001. С. 133–151.

### Н.Р. Аюпова, Е.В. Сафина

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс aupova@mineralogy.ru

# Минеральный состав пород надрудной слоистой пачки медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Восточные Понтиды)

Медно-цинково-колчеданное месторождение Лаханос расположено в юго-западной части осадочно-вулканогенного пояса Восточных Понтид (Турция) и ассоциирует с бимодальным островодужным комплексом мезозойского океана Тетис. В геологическом строении месторождения участвуют три серии вулканических пород: 1) нижняя базальтовая, состоящая из толеитовых базальтовых лав (C<sub>2</sub>t), 2) нижняя дацитовая, сложенная лавами кислых вулканитов и их вулканокластитов с переслаивающимися известняками (C<sub>2</sub>cn-cm) и 3) верхняя вулканическая, представленная потоками и пирокластикой пироксеновых базальтов и андезитов (C<sub>2</sub>cm-e) [Özgür, 1993]. Рудные тела приурочены к нижнему горизонту вулканогенно-осадочных пород дацитового состава и перекрываются крупно-кварцевыми риолитами [Leitch, 1981; Özgür, 1993]. Месторождение представлено двумя линзами протяженностью 700 м, шириной 400 м и наибольшей мощностью до 40 м [Leitch, 1981]. Под рудными телами находится зона серицит-кварцевых метасоматитов. В нижней части рудных тел залегают массивные пиритовые руды, которые к кровле сменяются барит и теннантит-галенит-сфалерит-борнит-халькопиритовыми рудами. Значительный объем руд составляют сульфидные брекчии и турбидиты [Revan et al., 2014]. Над рудным телом на всем его протяжении (~600 м) залегает слоистая пачка (мощностью 0.5–1.5 м), сложенная переслаивающимися госсанитами, разноцветными аргиллитами и гиалокластогенными песчаниками кислого состава [Аюпова, Масленников, 2013]. Подобные рудоносные отложения фиксируют положение уровней сульфидоотложения и могут быть опознаны в геологическом разрезе рудовмещающих толщ Восточных Понтид [Revan et al., 2019].

В данной работе рассмотрен минеральный состав пород слоистой пачки с целью установления источника вещества для их формирования и степени преобразования. Минеральный состав пород изучен под микроскопом Olympus BX51. Химический состав минералов исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик И.А. Блинов). Количественный анализ проведен с использованием эталонов MINM-25-53 фирмы «ASTIMEX Scientific Limited» (стандарт № 01-044) и стандарт № 1362 фирмы «Microanalysis Consultants Ltd.».

Мелкообломочные кластогенные руды в кровле рудного тела непосредственно перекрываются тонкослоистыми (мощность слойков до 0.4 мм), неравномерно окрашенными в красновато-бурые цвета продуктами субмаринного окисления колчеданных руд – госсанитами. Для них характерны обломки руды изометричной формы с признаками растворения и замещения тонкодисперсными оксидами Fe и более поздние сегрегации фрамбоидального пирита и марказит-пиритовые конкреции [Аюпова, Масленников, 2013; Масленников и др., 2017]. С сульфидной минерализацией тесно ассоциируют самородное золото, теннантит, галенит, айкинит, виттихенит и эмплектит. Не менее важным компонентом госсанитов являются угловатые и сглаженно-угловатые фрагменты тонкообломочного (до 30 мкм) вулканического стекла, замещенные тонкозернистыми агрегатами кварца с примесью тонкочешуйчатых выделений монтмориллонита и иллита, окруженные каймой из окси-гидроксидов Fe. Цементирующая масса представлена тонкодисперсным глинисто-железисто-кремнистым материалом с многочисленными включениями кристаллов апатита.

В основной глинисто-железисто-кремнистой массе отдельных слойков госсанитов обнаружены округлые образования (диаметр до 60 мкм) карбонатно-кремнистого состава, по внутреннему строению соответствующие радиоляриям и редко – фораминиферам (рис. а). В единичных случаях присутствуют бактериоморфные образования длиной до 200 мкм клетчатого строения (размер 7–10 мкм), состоящие из сидерита.

Розовые, белые и серые *аргиллиты* представляют собой микрослоистые породы с характерными признаками текстур оплывания слойков и тонкой вкрапленностью пирита с размером отдельных кристаллов до 60 мкм; наблюдаются линзовидные выделения из фрамбоидов пирита. В основной глинисто-кремнистой массе аргиллитов сосредоточены обломки вулканического стекла размером до 150 мкм, которые замещены монтмориллонит-кварцевым веществом. В межобломочном пространстве присутствуют удлиненно-призматические кристаллы апатита. В аргиллитах обнаружены строматолитовые структуры (рис. в), а в единичных случаях аморфное органическое вещество темно-коричневого цвета сложных форм.

Гиалокластогенные песчаники характеризуются мелкозернистой структурой, микрослоистой и микролинзовидной текстурами. Новообразованные формы пирита представлены одиночными идиоморфными кристаллами размером до 60 мкм и их скоплениями, для которых характерна широкая кайма (до 20 мкм) из волокнистого карбоната с примесью монтмориллонита. Основная масса породы состоит из железисто-глинистого вещества. Железистое вещество тонкодисперсное и развивается по породе неравномерно. Размеры угловатых фрагментов вулканического стекла варьируют от мельчайших до крупных (200–500 мкм). Повсеместно



Рис. Биогенные структуры в породах надрудной слоистой пачки месторождения Лаханос: а, б – скелетные остатки радиолярий, фораминифер и бактериоморфные структуры в госсанитовых слойках; аргиллиты: в – строматолитовые структуры, г – углеродистое вещество в межобломочном пространстве (темно-коричневое); гиалокластогенные песчаники: д – зональные трубообразные формы, е – раковина фораминифер. Фото а–в – поляризованный свет, г–е – с анализатором.

наблюдается замещение их мелкозернистыми агрегатами кварца и монтмориллонитом волокнистой структуры, редко в этой ассоциации присутствуют пластинки иллита. Карбонаты распространены в виде линзовидных (до 1 мм) обособлений или равномерно рассеяны в виде тонких агрегатов (кальцит), сферолитовых образований (анкерит) и ромбоэдрических форм (сидерит). Апатит встречается часто в виде удлиненно-призматических кристаллов размером до 30 мкм.

В гиалокластогенных песчаниках установлены биогенные структуры в виде длинных кустистых трубчатых форм длиной до 2 мм и диаметром до 60–70 мкм, сложенных карбонатным материалом (рис. д). «Трубки» имеют трехслойное строение: центральная ось толщиной 5– 10 мкм с неровными границами сложена кальцитом, промежуточная зона более темного цвета мощностью до 10 мкм с ровными краями состоит из анкерита, и широкая (до 30–50 мкм) более светлая периферийная зона представлена крустификационным кальцитом. В породе установлены многочисленные раковины фораминифер (размер до 80 мкм) с отчетливой камерной структурой, выделяющиеся на фоне основной массы породы темной окраской (рис. е). Таким образом, изученная слоистая пачка, приуроченная к кровле рудной залежи, сформировалась в пелагических условиях океана. Отсутствие крупнообломочного материала, неокатанность обломков и обилие матрикса позволяют полагать, что осадконакопление происходило в гидродинамически спокойных условиях.

Минеральный состав изученных пород показывает родство их вещественного состава. Для всех разновидностей пород характерно присутствие гиалокластического материала, неравномерно преобразованного в глинисто-кремнистую массу в результате процессов гальмиролиза. Наиболее высокие содержания сульфидного материала, тонкодисперсных оксидов Fe и кварца характерны для госсанитов, перекрывающих обломочные руды, формирование которых связано с окислением сульфидного материала. Появление в составе аргиллитов фрамбоидального пирита и углеродистого вещества, а также тонкой вкрапленности пирита в аргиллитах указывают на условия проявления сульфатредуцирующих процессов. Для гиалокластогенных песчаников характерно обилие карбонатного материала и хорошая сохранность раковин фораминифер, что свидетельствует о глубинах формирования пород выше уровня карбонатной компенсации. Обилие апатита в породах может быть связано с выпадением фосфатных соединений вследствие частичного растворения примеси карбонатов в околорудных условиях [Коссовская, Шутов, 1984]. Содержание в отложениях богатой планктонной микрофауны (радиолярий и фораминифер), наличие трубчатых и бактериоморфных структур, а также углеродистого и фосфатного веществ в изученных отложениях указывают на существенный вклад биогенного материала при их формировании.

Авторы выражают благодарность В.В. Масленникову и М.К. Ревану за сотрудничество и предоставленные образцы для исследований.

#### Литература

Аюпова Н.Р., Масленников В.В. Сульфовисмутиды в оксидно-железистых продуктах субмаринного окисления обломочных руд медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Турция) // ЗРМО. 2013. № 2. С. 83–93.

Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Основные черты аутигенного силикатного минералообразования в осадочном слое и измененных базальтах океанов // Геология дна океанов по данным глубоководного бурения. М.: Наука, 1984. С. 112–130.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС // Минералогия. 2017. № 3. С. 48–70.

*Leitch C.H. B.* Mineralogy and rexture of the Lahanos and Kisilkaya massive sulfide deposits, Northeastern Turkey, and their similarity to Kuroko ores // Mineralium Deposita. 1981. Vol. 16. P. 241–257.

*Özgür N.* Volcanogenic massive sulfide deposits in the East Pontic metallotect, NE Turkey // Resource Geology Special Issue. 1993. Vol. 17. P. 180–185.

Revan M.K., Genç Y., Delibaş O., Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Zimitoğlu O. Mineralogy and geochemistry of metalliferous sedimentary rocks from the Upper Cretaceous VMS deposits of the Eastern Pontides (NE Turkey) // Turkish J. Earth Sciences. 2019. Vol. 28. № 2. P. 299–327.

Revan M.K., Genç Y., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper-Cretaceous VMS deposits of the Eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey) // Ore Geology Reviews. 2014. Vol. 63. P. 129–149.

#### И.Ю. Мелекесцева, В.В. Масленников, Г.А. Третьяков

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс melekestseva-irina@yandex.ru

## Влияние морской воды на перераспределение элементов-примесей в сульфидах гидротермального поля Ашадзе-2 (12°59' с.ш., Срединно-Атлантический хребет): геохимические и термодинамические данные

В зависимости от условий образования сульфиды характеризуются разными элементами-примесями (ЭП), а их содержания и формы нахождения могут меняться во время замещения одного сульфида другим. В настоящей работе изучены ЭП в изокубаните и пирите, а также ковеллине, который развивается по ним, из медных руд гидротермального поля Ашадзе-2 (Срединно-Атлантический хребет), и показано влияние нагретой морской воды на перераспределение ЭП.

Гидротермальное поле Ашадзе-2 (12°59′ с.ш., 44°91′ з.д.) является частью гидротермального кластера Ашадзе, который состоит из четырех полей, расположенных между зонами разломов 15°20′ с.ш. и Марафон. Поле Ашадзе-1 было открыто в 2003 г. Полярной морской геологоразведочной экспедицией (ПМГРЭ, г. Санкт-Петербург) [Beltenev et al., 2003; Бельтенев и др., 2004]. Активное поле Ашадзе-2 расположено в 4.3 км к западу от поля Ашадзе-1 на западной стенке рифтовой долины на глубине 3100–3350 м и ассоциирует с ультраосновными породами и габброидами [Beltenev et al., 2003; Бельтенев и др., 2004; неопубликованный отчет ПМГРЭ, 2007]. Рудные тела III и IV в южной части поля, в основном, сложены пиритом и марказитом, тогда как в центре и на севере рудные тела I, II и V содержат значительные количества сульфидов Си и Zn. Образцы руд поля Ашадзе-2 отобраны в 2007 г. во время 30-го рейса НИС «Профессор Логачев» с помощью TB-грейфера на станциях 30Л233 и 30Л240.

Образцы медных руд ст. 233-3 характеризуются кавернозно-пористой структурой и содержат переменное количество ковеллина (~50–70 об. %), изокубанита и пирита (~50–30 об. %). В качестве редких минералов отмечаются халькопирит, марказит, атакамит, самородное золото, серпентин и кварц. Образец медной руды ст. 240, вероятно, представляет фрагмент трубы курильщика, поскольку имеет зональную структуру со внутренней халькопиритовой зоной, промежуточной массивной и внешней пористой борнитовой зонами. Основные минералы – халькопирит (~40 %) и борнит (~30 %); второстепенные – сфалерит (~20 %) и пирит (~10 %); редкие – галенит, клаусталит и самородное золото.

Содержания ЭП в сульфидах проанализированы на твердотельном лазерном микроанализаторе New Wave 213-nm с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 4500 в Центре по изучению генезиса рудных месторождений Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия) по методике [Maslennikov et al., 2009]. Для удобства описания содержания ЭП условно разделены на высокие (>1000 г/т), повышенные (100–1000 г/т), умеренные (10–100 г/т) и низкие (<10 г/т).

Пирит характеризуется высокими содержаниями Cu, повышенными – Mn и умеренными – V, Co, Zn, As и Mo (табл.). Ковеллин, который замещает пирит (далее ковеллин-A), содержит высокие концентрации Fe и умеренные – V, Zn, Se, Ag и Pb (табл.). Изокубанит характеризуется высокими содержаниями Co и Zn, повышенными – Se и умеренными – Ag, Sn и Te. Ковеллин, который развивается по изокубаниту (далее ковеллин-Б), характеризуется высокими содержаниями Fe, повышенными – Se и умеренными – Co, Zn, As, Ag, Sn и Te (табл.). По

Таблица

Содержания химических элементов в первичных и вторич	ных сульфидах
гидротермального поля Ашадзе-2 (г/т)	

Минерал	Сод-ния	$V^{51}$	Mn <sup>55</sup>	Fe <sup>57</sup>	Co <sup>59</sup>	Ni <sup>60</sup>	Zn <sup>66</sup>	Ga <sup>69</sup>	As <sup>75</sup>	Se <sup>77</sup>	Sr <sup>88</sup>	Mo <sup>95</sup>
	мин	6.40	45.34	445000	3.08	0.09	14.15	0.03	13.34	1.86	0.21	26.90
Пирит	макс	25.43	9402	465000	207.03	7.38	37.08	0.21	49.35	7.85	2.28	256.59
	мед	11.23	139.37	460000	36.69	1.23	29.67	0.07	28.27	3.51	0.52	36.48
Vapar	МИН	23.70	7.24	4121	2.42	0.55	29.24	4.17	2.19	69.68	5.47	4.07
Ковел-	макс	47.83	13.24	33984	6.20	2.05	49.77	82.13	34.24	169.89	10.64	433.18
лин-А	мед	27.18	9.78	4607	3.04	1.03	38.43	4.71	5.50	82.60	6.21	5.07
Ило	МИН	0.02	4.06	354077	3981	0.40	1154	0.71	0.76	94.20	0.09	0.02
130- 1750-1117	макс	0.13	13.17	405460	5100	0.71	2062	33.68	5.17	4392	0.61	0.16
кубанит	мед	0.10	4.93	394309	4797	0.54	1594	2.29	3.27	244.75	0.22	0.10
Vapar	мин	0.01	1.32	2482	32.49	0.16	20.33	2.71	20.39	159.13	3.57	0.45
ковел-	макс	0.13	25.53	12897	233.60	0.84	70.93	5.33	78.16	464.16	14.85	53.30
лин-р	мед	0.08	9.98	4585	84.80	0.32	30.75	3.75	41.84	327.39	7.84	2.77
Минерал	Сод-ния	$Ag^{107}$	Cd <sup>111</sup>	In <sup>115</sup>	<b>Sn</b> <sup>117</sup>	$\mathbf{Sb}^{121}$	Te <sup>125</sup>	Au <sup>197</sup>	T1 <sup>205</sup>	Pb <sup>208</sup>	Bi <sup>209</sup>	U <sup>238</sup>
	МИН	0.03	0.01	0.03	0.22	0.00	0.01	0.001	0.06	0.49	0.000	0.01
Пирит	макс	2.72	0.42	2.28	1.25	0.27	0.56	1.70	6.28	29.35	0.020	0.44
	мед	0.15	0.10	0.10	0.37	0.13	0.16	0.06	0.49	0.95	0.006	0.11
1/	МИН	13.00	0.42	7.26	6.55	1.20	2.32	4.82	1.64	14.40	0.81	0.38
ковел-	макс	16.29	0.89	8.33	8.34	1.55	5.14	7.32	1.89	15.56	1.21	0.70
лин-А	мед	13.64	0.84	7.73	6.79	1.22	4.86	6.55	1.88	15.22	1.09	0.42
14	мин	11.49	5.98	0.43	27.76	0.01	1.96	0.70	0.002	0.04	1.12	0.000
M30-	макс	25.19	11.23	19.13	89.95	0.07	376.65	1.44	0.06	0.80	3.55	0.005
кубанит	мед	14.67	6.55	0.55	35.97	0.06	10.30	0.97	0.00	0.19	1.75	0.003
Vapar	мин	100.27	0.06	0.12	25.02	0.45	8.21	2.25	0.23	0.94	0.84	0.009
	макс	116.32	0.30	0.42	77.05	1.15	14.99	5.95	0.50	3.58	3.16	0.080
лин-р	мед	107.37	0.10	0.35	65.76	0.83	10.17	4.32	0.39	2.90	1.92	0.030

*Примечание.* Мин, макс и мед – минимальные, максимальные и медианные значения, соответственно.

сравнению с пиритом ковеллин-A обогащен V, Cr, Zn, Ga, Se, Sr, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, W, Au, Tl, Pb, Bi и U (рис. а). Ковеллин-Б обогащен Mn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Au, Tl, Pb, Bi и U по сравнению с изокубанитом (рис. б).

Ранее было показано, что ковеллин гидротермального поля Семенов-2 (13°30', САХ) обогащен большинством ЭП по сравнению с первичными сульфидами [Мелекесцева и др., 2017]. На поле Семенов-2 ковеллин замещает сульфиды Zn и Cu-Fe. Оба типа ковеллина обогащены ЭП, которые присутствуют в первичных минералах в форме минеральных включений, и обеднены ЭП, изоморфными для первичных минералов. Ковеллин гидротермального поля Ашадзе-2 ведет себя аналогичным образом. Оба типа ковеллина обогащены большинством ЭП по сравнению с первичными сульфидами. Обогащение U, V, Mo, W и, частично, As указывает на непосредственное участие морской воды в его образовании [Butler, Nesbitt, 1999; Maslennikov et al., 2009]. Оба типа ковеллина обеднены Со, который замещает Fe в первичных сульфидах. Ковеллин-А также обеднен As, который является изоморфным для пирита. Другие ЭП в пирите, скорее всего, находятся в виде включений других сульфидов (сфалерита, халькопирита, галенита), самородного золота, барита или силикатов, которые могут растворяться нагретой морской водой во время процессов замещения и образования ковеллина.



Рис. Соотношение элементов-примесей в парах пирит-ковеллин-А (а) и изокубанит-ковеллин-Б (б).

В ковеллине-Б некоторые ЭП, изоморфные для изокубанита, ведут себя двояко: содержания Co, Zn, Ga, Cd, In и Te повышены, а Se, Ag и Sn – понижены. Обогащение ковеллина-Б последними тремя ЭП, вероятно, связано с их двойственной природой: изоморфным вхождением в структуру и присутствием во включениях, например, клаусталита, самородного золота или станнина. Последний, например, является типичным минералом ультраосновных гидротермальных полей CAX [Evrard et al., 2015].

Поскольку по результатам ЛА-ИСП-МС установлено, что ковеллин обогащен многими ЭП, включая Au и Pb, процесс его образования под влиянием морской воды был симулирован с помощью термодинамического моделирования методом минимизации энергии Гиббса с использованием модели проточного реактора в программе Selektor [Karpov et al., 1997]. В моделировании использованы состав морской воды и матрица зависимых компонентов и термодинамических параметров, опубликованные в [Melekestseva et al., 2017]. Данные термодинамического моделирования показывают, что минеральные ассоциации, которые образуются в результате взаимодействия морской воды и сульфидных руд и дальнейшего кондуктивного охлаждения раствора, в основном, зависят от температуры, наличия открытой пористости и отношения морская вода/руда. В случае низких соотношений морская вода/руда и локального равновесия акцессорные и редкие минералы (например, самородное золото и галенит) растворяются и не образуются снова, что косвенно указывает на вхождение ЭП во вновь образованные минералы (ковеллин).

#### Литература

Бельтенев В.Е., Нещеретов А.В., Иванов В.Н., Шилов В., Рождественская И.И., Шагин А., Степанова Т.В., Андреева И.А., Семенов Ю.П., Сергеев М.В., Черкашев Г.А., Батуев В.Н., Самоваров М.Л., Кротов А.Г., Марков В.Ф. Новое гидротермальное поле в осевой зоне Срединно-Атлантического хребта // Доклады Академии наук. 2004. Т. 397. С. 690–693.

Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П., Данюшевский Л.В., Ларж Р. Ковеллин гидротермального поля Семенов-2 (13°31.13′ с.ш., Срединно-Атлантический хребет): обогащение элементами-примесями по данным ЛА-ИСП-МС анализа // Доклады Академии наук. 2017. Т. 473. № 1. С. 71–75.

Черкашев Г.А., Иванов В.Н., Бельтенев В.Е., Лазарева Л.И., Рождественская И.И., Самоваров М.Л., Порошина И.М., Сергеев М.В., Степанова Т.В., Добрецова И.Г., Кузнецов В.А. Сульфидные руды северной приэкваториальной части Срединно-Атлантического хребта // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 680–693.

Beltenev V., Nescheretov A., Shilov V., Ivanov V., Shagin A., Stepanova T., Cherkashev G., Batuev B., Samovarov M., Rozhdestvenskaya I., Andreeva I., Fedorov I., Davydov M., Romanova L., Rumyantsev A., Zaharov V., Luneva N., Artem'eva O. New discoveries at 12°58' N and 44°52' W, MAR: initial results from the Professor Logatchev-22 cruise // InterRidge News. 2003. Vol. 12(1). P. 13–14.

*Butler I.B., Nesbitt R.V.* Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // Earth Planetary and Science Letters. 1999. Vol. 167. P. 335–345.

*Evrard C., Fouquet Y., Moëlo Y., Rinnert E., Etoubleau J., Langlade J.A.* Tin concentration in hydrothermal sulphides related to ultramafic rocks along the Mid-Atlantic Ridge: a mineralogical study // European Journal of Mineralogy. 2015. Vol. 27(5). P. 627–638.

*Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A.* Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms // American Journal of Sciences. 1997. Vol. 297. P. 767–806.

*Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V.* Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // Economic Geology. 2009. Vol. 104. P. 1111–1141.

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L., Large R., Yuminov A.M., Sadykov S.A. Gold- and silverrich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? // Economic Geology. 2017. Vol. 112. P. 741–773.

Е.А. Рожкова, К.А. Новоселов, П.В. Хворов, Ю.А. Рыжкова Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс elenarojkova2495@gmail.com

## Околорудные метасоматиты полиметаллического рудопроявления Биксизак (Южный Урал)

Нетипичное для Южного Урала полиметаллическое рудопроявление Биксизак [Грабежев, Широбокова, 1991] находится в пределах Биргильдинско-Томинского узла, который рассматривается как пример порфирово-эпитермальной последовательности [Plotinskaya et al., 2014]. В таких системах присутствуют полиметаллические проявления, которые связаны со скарнами, а также месторождения замещения [Sillitoe, 2010]. Предшественниками был детально исследован минералогический состав руд [Плотинская и др., 2010; 2020], а минеральный состав вмещающих пород изучен не был. Цель данной работы – минералого-петрографическая характеристика пород с акцентом на метасоматические изменения. Для ее достижения осуществлялась ревизия керна скважин, выполнены петрографические исследования и рентгенофазовый анализ.

Полиметаллическое рудопроявление Биксизак находится в 35 км юго-западнее г. Челябинска в центральной части Биргильдинско-Томинского рудного узла. Основание геологического разреза в районе рудопроявления слагают толеитовые базальты (преимущественно афировые) саргазинской свиты О<sub>1-2</sub>. Выше согласно залегают мраморизованные известняки биксизакской свиты O<sub>2</sub>-S<sub>1</sub>, часто брекчированные. Они вскрываются скважинами, а в северной части участка выходят на поверхность. Мощность их изменяется с запада на восток от 0 до 130 м. Иногда они содержат обломки кварца и полевого шпата алевритовой размерности, а также зерна пирита размером от 0.2 до 1 мм и турмалина (от 0.2 до 3 мм). В известняках также присутствуют редкие серицит, барит, амфибол, эпидот, пироксен, гранат, хлорит. По результатам силикатного анализа состав карбонатных пород следующий (мас. %): SiO, 2.41, TiO, 0.03, Al,O, 0.56, Fe,O, 0.05, FeO 0.25, MnO 0.08, MgO 0.56, CaO 52.8, Na,O 0.40, K,O 0.13, Р.О. 0.03, СО, 42.15 [Кузнецов и др., 1995ф]. На известняках фрагментарно залегают терригенные породы девона (D<sub>2</sub>-D<sub>3</sub>) и с размывом – вулканогенно-обломочные образования березняковской свиты D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>. Породы последней прорваны субвулканическими телами андезитовых и диоритовых порфиритов Биргильдинско-Томинского комплекса (D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>?) [Сначев, Кузнецов, 2008].

Минерализация приурочена к кровле пачки мраморизованных известняков [Кузнецов и др., 1995ф; Сначев, Кузнецов, 2008] и представлена вкрапленными и массивными халькопирит-пирит-сфалеритовыми рудами. Рудные тела залегают субсогласно с вмещающими породами и имеют пластовую или линзовидную форму. Длина рудной зоны около 1000 м, а ширина 400–800 м. Геохимические ореолы Cu, Zn, Pb, Ag, As, Sb и Bi – индикаторов полиметаллического оруденения – распространяются только на расстояние первых десятков метров от кровли рудных тел. В верхней части разреза карбонатных пород выделяются несколько прослоев мощностью от 0.15 до 2.7 м, сложенных массивными и густовкрапленными сфалерит-пиритовыми рудами. Рудные прослои разделяются брекчированными известняками, обломки которых сцементированы пирит-кварц-серицитовым агрегатом. Рудные минералы представлены, преимущественно, пиритом и сфалеритом. В подчиненных количествах присутствуют халькопирит, галенит, блеклые руды, гематит, пирротин, полидимит, магнетит и рутил. Содержания основных и сопутствующих компонентов в рудных телах изменяются в широких пределах: 0.28–28.8 % Zn, 0.008–0.63 % Pb, 0.0–1.17 % Cu, от следов до 8.5 г/т Au и 3–78 г/т Ag [Кузнецов и др., 1995ф].

Изменения пород в пределах рудного поля выражены в анкеритизации рудовмещающих мраморов. По вулканогенным породам перекрывающей толщи, кроме анкерита, развиваются кальцит и серицит. Также вблизи массива диоритовых и андезитовых порфиритов на контакте с мраморами образуются эпидотовые скарноиды и хлоритолиты. Околорудные изменения мраморизованных известняков связаны с их брекчированием и проявлены в сульфидизации, окварцевании и анкеритизации обломков, развитии хлорит-слюдистых агрегатов и турмалина в цементе брекчий.

Анкеритизированные мрамора имеют желтовато-серый цвет, пятнистую, брекчиевую, массивную текстуру, структуру мелкозернистую. Переход к мраморам постепенный. Сульфиды образуют вкрапленность, прожилки, среди них преобладает пирит, есть гнезда халькопирита. Карбонат в поляризованном свете имеет буроватый цвет, редко обнаруживается спайность и двойники. Более крупными зернами карбоната выполнены линзы и прожилки – здесь для карбоната характерна спайность, иногда полисинтетические двойники. Встречаются крупные чешуйки хлорита, выполняющие трещины и сопровождающиеся рудной минерализацией. Рудный минерал отмечен также в виде рассеянной вкрапленности в массе породы.

Турмалин встречается вместе с анкеритом в кварцевых прожилках подрудной зоны и образует темно-зеленые секториально-зональные кристаллы до 0.2 мм в поперечнике и до 1 см длиной. Также турмалин присутствует в цементе брекчированных мраморов, ассоциирует с сульфидами. Минерал плеохроирует от бесцветного до светлого сине-зеленого или синего. Средний химический состав турмалина соответствует ряду дравит-магнезиофойтит [Бакшеев, Плотинская, 2011].

Хлоритолиты развиваются по вулканогенным породам или андезитовым и диоритовым порфиритам в приконтактовой части с рудными телами, иногда рядом с эпидотовым скарноидом. Порода на границе карбонат-кварц-серицитового метасоматита и массивной сульфидной руды имеет серо-зеленый цвет, мелкозернистую структуру, в ней присутствуют карбонатные и кварц-карбонатные прожилки и пятна. Пирит образует сетку прожилков мощностью <1 мм. В хлоритолитах встречаются реликты, предположительно, полевого шпата, замещенные серицитом и карбонатом, также серицит и карбонат выполняют тонкие прожилки в хлоритовой массе, редко встречаются мелкие зерна кварца и полевого шпата.

Эпидотовые скарноиды приурочены к контакту известняков и диоритовых порфиритов, развиты локально. В породе абсолютно преобладает эпидот, встречаются кварц, карбонат и хлорит. Структура породы разнозернистая, текстура пятнистая. Химический состав скарноидов (мас. %): SiO<sub>2</sub> 39.16, TiO<sub>2</sub> 0.53, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.89, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.13, FeO 5.11, MnO 0.79, MgO 5.53, CaO 14.39, Na<sub>2</sub>O 0.4, K<sub>2</sub>O 1.45, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.22, CO<sub>2</sub> 9.36. Диоритовые порфириты в эндоконтактовой зоне также эпидотизированы. Возможно, со скарнированием связано присутствие вкрапленных гематита и магнетита в рудах.

Хлорит-карбонат-кварц-серицитовые метасоматиты с разным соотношением минералов развиваются по вулканогенно-обломочным породам или андезитовым и диоритовым порфиритам и, в основном, подстилаются рудовмещающими мраморами либо локализуются в них. Порода, по результатам рентгеновского анализа, имеет кварц-слюдистый или кварцанкерит-слюдистый состав. В первом случае, содержание карбонатов достигает 16 %, при этом соотношение кальцита и анкерита может меняться, а также при увеличении доли хлорита уменьшается содержание слюды. Во втором случае, соотношение кальцита и анкерита варьирует от 1:2 до 1:30, и с увеличением концентрации хлорита уменьшается доля слюд.

Хлорит-карбонат-кварц-серицитовые метасоматиты имеют массивную или сланцеватую текстуру, редко сохраняются реликтовые обломочные текстуры, мелкозернистую структуру. Цвет серый, зеленовато-серый. Желтоватый оттенок обусловлен присутствием анкерита. Встречаются карбонатные прожилки с хлоритом мощностью до 2 мм, в которых присутствует мелкозернистая сульфидная вкрапленность. Пирит образует рассеянную вкрапленность кристаллов до 3 мм в массе породы.

В проходящем свете основная масса породы сложена лепидогранобластовым мелкозернистым агрегатом кварца и серицита, в котором расположены крупные зерна кальцита; редко встречаются реликты первичных минералов пород, представленные кварцем и полевым шпатом. Анкерит образует идиоморфные ромбические зерна. Из акцессорных минералов отмечены рутил и турмалин.

Карбонатизация пород вулканогенной толщи проявляется в присутствии карбоната в виде прожилков, линз, пятен. Карбонат представлен как кальцитом, так и анкеритом, который местами сменяет кальцит.

Полиметаллическое оруденение на участке рудопроявления Биксизак сопровождается специфическими изменениями пород. Наиболее масштабно проявлена карбонатизация, кото-

рая затрагивает практически весь разрез вулканогенной толщи (более 200 м по наблюдаемой мощности). Карбонатизация может быть связана с мобилизацией карбонат-иона из мраморов биксизакской свиты под влиянием гидротермальных растворов, сопровождающих внедрение массива диоритовых порфиритов. При этом карбонатные породы оказывают нейтрализующее воздействие на раствор и служат геохимическим барьером для осаждения сульфидов, а брекчирование мраморов обусловлено выщелачиванием вещества.

Наряду с кальцитом на месторождении широко развиты карбонаты ряда доломит-анкерит. Они наблюдаются 1) в ассоциации с сульфидами и 2) в составе хлорит-карбонаткварц-серицитовых метасоматитов, которые занимают различную позицию по отношению к сульфидным рудам. В первом случае анкеритизация является следствием взаимодействия мраморизованных известняков с гидротермальным раствором. Во втором случае изменения наложены на вулканогенно-обломочные породы, и Mg, и Fe заимствованы из протолита, а CO<sub>2</sub> привносится из пород карбонатной пачки. Анкеритизация, вероятно, связана с рудообразованием, а роль других метасоматических изменений дискуссионна.

Развитие эпидота приурочено к эндо/экзоконтакту массива диоритовых порфиритов и, наряду с образованием гематита и магнетита, является признаком скарнирования. Поскольку сульфидная ассоциация наложена на скарновую, можно сделать вывод, что скарнирование предшествовало образованию сульфидных руд.

Авторы благодарят Е.В. Белогуб за ценные рекомендации.

#### Литература

Бакшеев И.А., Плотинская О.Ю. Турмалин месторождений Биргильдинско-Томинского рудного узла // Минералогия Урала-2011. Материалы VI Всероссийского совещания. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 129–133.

Грабежев А.И., Широбокова Т.И. Новый тип серебро-медно-цинкового оруденения на Южном Урале // Доклады Академии наук. 1991. Т. 318(5). С. 1191–1194.

Кузнецов Н.С., Пужаков Б.А., Савельев В.Н. и др. Отчет о геологическом доизучении масштаба 1:50000 Полетаевской площади и общих поисках меди, полиметаллов, золота и других полезных ископаемых. Челябинск, 1995ф. 954 с.

Плотинская О.Ю., Грознова Е.О., Грабежев А.И., Новоселов К.А. Минералогия и условия формирования руд серебро-полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52(3). С. 439–456.

Плотинская О.Ю., Новоселов К.А., Зелтманн Р. Минералогия благородных металлов в рудах полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62(6). С. 483–502.

Сначев В.И., Кузнецов Н.С. Геология стратиформного полиметаллического месторождения Биксизак (Восточно-Уральская мегазона) // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. Материалы VII Межрегиональной конференции. Уфа: ИГ УФИЦ РАН, 2008. С. 39–41.

*Plotinskaya O.Yu., Grabezhev A.I., Groznova E.O., Seltmann R., Lehmann B.* The Late Paleozoic porphyry-epithermal spectrum of the Birgilda-Tomino ore cluster in the South Urals, Russia // Journal of Asian Earth Sciences. 2014. Vol. 79. P. 910–931.

Sillitoe R. Porphyry copper systems // Economic Geology. 2010. Vol. 105. P. 3–41.

#### Ю.А. Рыжкова, К.А. Новоселов

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс padushina@mail.ru

## Текстурные особенности руд стратиформного свинцово-цинкового рудопроявления Биксизак (Южный Урал)

Текстуры руд несут генетическую информацию о месторождении, что определяет важность их изучения [Craig, 2001]. В значительной мере на интерпретации текстурных особенностей руд построен метод рудно-фациального анализа колчеданных месторождений [Масленников, Зайков, 2006]. В данной работе рассмотрены руды стратиформного полиметаллического проявления Биксизак, которое является частью эпитермально-порфировой системы [Грабежев, Широбокова, 1991; Плотинская и др., 2010; Серавкин, Сначев, 2012]. Минералогия руд была детально изучена О.Ю. Плотинской с соавторами [Плотинская и др., 2010; 2020]. Нами выполнен текстурный анализ руд с целью изучения их генезиса. Работы включали в себя анализ имеющейся информации о месторождении, обработку данных, полученных в ходе ревизии керна скважин, и оптико-микроскопический анализ руд.

Рудопроявление находится в 35 км к юго-западу от г. Челябинск в Мичуринской зоне Биргильдинско-Томинского рудного узла. В его пределах известны месторождения меднопорфирового (Томинское, Биргильдинское) и эпитермального Au-Ag (Березняковское) типа, что позволяет рассматривать рудный узел как эпитермально-порфировую систему. Такие системы могут вмещать стратиформное полиметаллическое оруденение, которое ассоциирует с карбонатными толщами [Sillitoe, 2010].

Разрез рудопроявления Биксизак включает (снизу вверх): базальты саргазинской свиты (O<sub>1-2</sub>) бимодальной формации, мраморизованные известняки биксизакской свиты (O<sub>2</sub>-S<sub>1</sub>), часто брекчированные, андезит-дацитовые туфы березняковской свиты (D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>) [Серавкин, Сначев, 2012; Плотинская и др., 2010]. Интрузивные породы представлены телами андезитовых и диоритовых порфиритов биргильдинско-томинского комплекса (D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>) [Кузнецов и др., 1995ф]. В пределах участка наблюдаются многочисленные разрывные нарушения северо-западного и северо-восточного направлений. Они фиксируются зонами брекчирования и катаклаза, а также линейными корами выветривания.

Руды тяготеют к кровле пачки мраморизованных известняков. Сульфидная залежь субсогласна напластованию пород, имеет пластообразную либо линзовидную форму. Длина рудной зоны около 1000 м, ширина 400–800 м, она полого погружается на запад [Кузнецов и др., 1995ф]. Залежь ориентирована вдоль контакта массива диоритовых порфиритов.

Имеющиеся данные позволяют выделить оксидно-железистую (магнетит-гематитовую), пиритовую, пирит-полиметаллическую (пирит-сфалерит-халькопиритовую±блеклая руда) рудные ассоциации, которые, вероятно, формируют временную последовательность [Плотинская и др., 2010]. Среди рудных минералов преобладают пирит и сфалерит, второстепенными являются халькопирит, блеклые руды, магнетит и гематит. Редкие минералы представлены галенитом, пирротином, арсенопиритом, золотом, борнитом, колорадоитом, тетрадимитом, гесситом, штютцитом, петцитом, теллуровисмутитом, волынскитом, раклиджитом, алтаитом, акантитом, пирсеит-полибазитом, цумоитом, аллоклазитом, клаусталитом, смитсонитом [Плотинская и др., 2010; 2020].

Руды проявления Биксизак имеют преимущественно вкрапленную, прожилково-вкрапленную, массивную текстуры (табл.) (рис. 1). Реже встречаются брекчиевые, цементные, пятнистые, прожилковые текстуры. Распределение текстурных типов руд в пределах залежи в изученном масштабе не картируется, но можно видеть некоторые закономерности.

Таблица

Основные текстуры руд	проявления Биксизак
-----------------------	---------------------

		Br	иещающие породы	
Текстуры руд	Туф	Диоритовый порфирит	Известняк мраморизованный	Хлорит-карбонат- кварц-серицитовый метасоматит по туфу
Массивная			Пиритовая, пирит- полиметаллическая	Пиритовая
Вкрапленная	Пиритовая, пирит-полиметал- лическая	Пиритовая	Пиритовая, пирит- полиметаллическая	Пиритовая, пирит- полиметаллическая
Прожилковая	Пиритовая		Пиритовая	Пиритовая
Прожилково- вкрапленная	Пиритовая	Пиритовая	Пиритовая, пирит- полиметаллическая, магнетит-гематитовая	Пиритовая



Рис. 1. Распределение текстур руд проявления Биксизак: 1 – массивная, 2 – вкрапленная, 3 – гнездово-вкрапленная, 4 – прожилковая, 5 – прожилково-вкрапленная.

Массивные руды преимущественно локализованы в кровле пачки мраморизованных известняков. Здесь различаются участки пиритовых и сфалеритовых (с пиритом, халькопиритом) руд. В последних массивный сфалеритовый агрегат вмещает пятнистые обособления пирита, гнезда и прожилки карбонатов.

Вкрапленные и гнездово-вкрапленные руды в объеме залежи распространены более широко по сравнению с массивными (рис. 1). Пиритовая вкрапленность различной интенсивности присутствует как в мраморизованных известняках, так и в перекрывающих ее вулканогенно-обломочных породах и, спорадически, в диоритовых порфиритах (рис. 2). Гнездововкрапленная минерализация приурочена к цементу брекчий и прожилкам карбонатов.

Вкрапленные и массивные руды преимущественно находятся на контакте мраморизованных известняков с хлорит-карбонат-кварц-серицитовыми метасоматитами по туфам и собственно туфам. Мощность таких рудных слоев варьирует от 0.1 м до 8 м. Кроме того, довольно часто встречаются рудные прослои в брекчированных и мраморизованных известняках мощностью 0.2–15.3 м. Редко рудные слои встречаются непосредственно в хлорит-карбонаткварц-серицитовых метасоматитах мощностью до 1.7 м.



Рис. 2. Преобладающие вкрапленная и прожилково-вкрапленная текстуры руд проявления Биксизак в преобразованных вулканогенно-обломочных породах (а, б) и мраморизованном известняке (в, г).

Обломочные руды представлены обломками массивных агрегатов пирита, сцементированными мраморизованными известняками и хлорит-карбонат-кварц-серицитовыми метасоматитами по туфу. Редко наблюдаются рудокласты пирита в измененных полимиктовых брекчиях, карбонатных породах и метасоматитах хлорит-карбонат-кварц-серицитового состава. Размер рудокластов достигает нескольких сантиметров, но чаще около 1 см. Обломки округлые, сортированы плохо. Часто наблюдается катаклаз обломков, где трещины залечены нерудным цементом.

Цементные и прожилковые текстуры руд обусловлены развитием сульфидов полиметаллической ассоциации, цементирующих обломки мраморизованных известняков (или являющихся цементом брекчированных мраморизованных известняков).

Диоритовые порфириты Биргильдинско-Томинского комплекса являются рудоносными, и с ними связаны меднопорфировые месторождения района (Томинское, Биргильдинское) [Plotinskaya et al., 2014]. На участке рудопроявления Биксизак их внедрение привело к мраморизации известняков, а также эпидотизации и, возможно, развитию вкрапленности магнетита и гематита. Кроме того, при внедрении произошло тектоническое «скучивание» вмещающих пород, сопровождавшееся разрывами. Это привело к созданию благоприятной среды для рудоотложения в постмагматическую стадию. Действительно, рудную залежь можно представить как седловидную жилу на границе смятых в антиклинальную складку мраморизованных известняков и перекрывающих вулканогенных пород. Последние, вероятно, играли экранирующую роль.

Отложению руд продуктивной полиметаллической стадии предшествовало серноколчеданное оруденение. Пиритовыми рудами сформированы массивные и вкрапленные текстуры, а также характерные брекчиевые руды, в которых обломки пирита сцементированы жильными минералами. Образование брекчиевых пиритовых руд, возможно, связано с разрушением массивных агрегатов из-за частичного выщелачивания карбонатного материала в ходе отложения сульфидов. Цементные и прожилковые текстуры руд свидетельствуют об эпигенетическом характере рудоотложения.

Авторы выражают благодарность Е.В. Белогуб за полезные рекомендации и замечания при выполнении работы.

#### Литература

Грабежев А.И., Широбокова Т.И. Новый тип серебро-медно-цинкового оруденения на Южном Урале // Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 318. № 5. С. 1191–1194.

Кузнецов Н.С., Пужаков Б.А., Савельев В.Н. и др. Отчет о геологическом доизучении масштаба 1:50000 Полетаевской площади и общих поисках меди, полиметаллов, золота и других полезных ископаемых. Челябинск, 1995ф. 954 с.

*Масленников В.В., Зайков В.В.* Метод рудно-фациального анализа в геологии колчеданных месторождений. Челябинск: ЮУрГУ. 2006. 224 с.

Плотинская О.Ю., Грознова Е.О., Грабежев А.И., Новоселов К.А. Минералогия и условия формирования руд серебро-полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52. № 5. С. 439–456.

Плотинская О.Ю., Новоселов К.А., Зелтманн Р. Минералогия благородных металлов в рудах полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62. № 6. С. 483–502.

Серавкин И.Б., Сначев В.И. Стратиформные полиметаллические месторождения восточной провинции Южного Урала, Россия // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 3. С. 253–265.

Craig J.R. Ore-mineral textures and the tales they tell // Canadian Mineralogist. 2001. Vol. 39. P. 937–956. Plotinskaya O.Yu., Grabezhev A.I., Groznova E.O., Seltmann R., Lehmann B. The Late Paleozoic porphyry-epithermal spectrum of the Birgilda-Tomino ore cluster in the South Urals, Russia // Journal of Asian Earth Sciences. 2014. Vol. 79. P. 910-931.

Sillitoe R. Porphyry copper systems // Economic Geology. 2010. Vol. 105. P. 3-41.

А.В. Малютина<sup>1, 2</sup>, Ю.О. Редин<sup>2</sup>, А.А. Редина<sup>2</sup>, В.П. Мокрушников<sup>2</sup> <sup>1</sup> – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск <sup>2</sup> – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск malyutina@igm.nsc.ru

## Изотопный состав серы сульфидных руд Au-Cu-Fe скарнового Култуминского месторождения (Восточное Забайкалье)

Култуминское Au-Cu-Fe скарновое месторождение располагается в пределах Газимуровской металлогенической зоны в Восточном Забайкалье. Оруденение приурочено к Култуминскому массиву монцонит-порфиров, прорывающих отложения белетуйской (Vbl), быстринской ( $\mathcal{C}_1$ bs) и ерниченской ( $\mathcal{C}_{1.2}$ er) свит. Белетуйская свита сложена филлитами, гнейсами и песчаниками, быстринская – преимущественно, доломитами и доломитизированными известняками, а ерниченская – метаморфизованными алевролитами, филлитами, графитсодержащими сланцами с линзами известняков [Салихов, Груздев, 2013]. Месторождение включает три участка: Инженерный (северный), Преображенский (центральный) и Очуногдинский (южный) (рис.). На первых двух преобладают отложения быстринской и белетуйской свит, а на Очуногдинском участке – отложения ерниченской свиты. Сама интрузия имеет сложное строение, с многочисленными апофизами, что предполагает различную степень преобразования вмещающих пород.

Минеральный состав руд отличается на участках, однако тенденция смены парагенетических ассоциаций укладывается в рамки общей эволюции рудно-магматической системы: высокотемпературная пирит-арсенопиритовая ассоциация сменяется халькопирит-пирротиновой с золотом первых двух генераций и на завершающих этапах гидротермальной деятельности – полиметаллической с самородным золотом третьей генерации. Каждый парагенезис



Рис. Изотопный состав серы сульфидов на месторождении Култума на участках Инженерный, Преображенский, Очуногдинский.

Ру – пирит, Ару – арсенопирит, Сру – халькопирит, Ро – пирротин, Sph – сфалерит, Gn – галенит, Trt – тетраэдрит; (I) – первая генерация, (II) – вторая генерация.

характеризуется своей температурой формирования и изотопными характеристиками серы в сульфидных минералах.

Изотопный состав серы определен на масс-спектрометре Delta Finnigan, анализируемый материал был представлен сульфидной монофракцией. Исследуемый рудный материал отбирался с учетом структурно-текстурных взаимоотношений минералов, позволяющих относить определенные сульфиды к тем или иным парагенетическим ассоциациям. Полученные нами данные позволили выявить некоторые закономерности распределения изотопов серы при рудоотложении. Проводились сопутствующие термометрические исследования синрудного кварца на микротермокамере Linkam TMS-600. По критериям [Реддер, 1987] отобраны первичные и псевдовторичные флюидные включения, по которым эмпирически установлены температуры гомогенизации (Т<sub>гом</sub>).

К наиболее высокотемпературной (Т<sub>гом.</sub> 400–440 °С) (пирит-арсенопиритовой) ассоциации относятся леллингит, арсенопирит, пирит и Со-Ni-минералы (аллоклазит, зигенит и др.). Для исследований были отобраны пирит с центрального (Преображенского) участка и арсенопирит с южного (Очуногдинского) участка.

Изотопный состав серы ( $\delta^{34}S_{vCDT}$ ) пирита для шести проб следующий: 7.2, 7.4, 7.9, 8.2, 11.0, 16.0 ‰. При этом проба с наиболее тяжелым изотопным составом (16.0 ‰) была отобрана из вмещающих известняков на значительном удалении от рудной зоны. Такое обогащение изотопом <sup>34</sup>S, вероятно, вызвано контаминацией осадочными сульфатами, которые часто слагают линзы и микровключения во вмещающих карбонатах. Измеренный изотопный состав серы низкотемпературного ангидрита (24.4–25.6 ‰) сопоставим с составом серы эвапоритов,

одновозрастных с вмещающими толщами (25–27 ‰ [Гриненко, Гриненко, 1974]). Арсенопирит в ассоциации с ранним пиритом имеет сходный изотопный состав серы – 7–9 ‰.

Предшественники отмечали еще более легкий изотопный состав серы пирита, отобранного непосредственно из рудоносной интрузии (пиритизированного монцонит-порфира) – 4.7 ‰ [Ковалев и др., 2019] (рис.).

Иное соотношение изотопов характерно для серы среднетемпературной ( $T_{rom}$  380– 270 °C) парагенетической ассоциации, в которую формировались халькопирит, пирротин, сфалерит первой генерации, висмутин и самородное золото. Из этой ассоциации были изучены пирротин и халькопирит. Минералы Инженерного участка характеризуются изотопным составом серы 12.2 ‰ (пирротин) и 8.12 ‰ (среднее для халькопирита, n = 5, диапазон значений от 6.8 до 11.9 ‰). На Очуногдинском участке зафиксированы аномально низкие значения  $\delta^{34}$ S для пирротина (1.4–3.7 ‰) из сплошной пирротиновой руды, залегающей в углисто-терригенных отложениях ерниченской свиты. Изотопный состав серы халькопирита составляет 6.6 ‰, что сходно с нижним значением на Инженерном участке (6.8 ‰). На Преображенском участке встречается халькопирит с аномально высокими значениями  $\delta^{34}$ S 12.2–14.4 ‰.

На Инженерном и Преображенском участках сульфиды среднетемпературной стадии характеризуются более тяжелым изотопным составом серы. В паре пирротин-халькопирит (Инженерный участок) отмечается изотопный сдвиг, выраженный в закономерном понижении  $\delta^{34}$ S от пирротина к халькопириту. Это явление обусловлено фракционированием изотопов серы при равновесной кристаллизации этих минералов на фоне снижения температуры [Sakai, 1968]. Общая картина изотопного сдвига в сингенетических сульфидах выглядит как закономерное уменьшение содержания изотопа <sup>34</sup>S в ряду молибденит, пирит, сфалерит > пирротин > халькопирит > борнит > ковеллин > галенит > халькозин > стибнит > висмутин [Sakai, 1968]. Подобное распределение изотопов серы свидетельствует о близодновременном отложении сульфидов при равновесных условиях.

Аномально низкие значения δ<sup>34</sup>S пирротина на Очуногдинском участке, вероятно, вызваны контаминацией рудного раствора осадочными сульфидами, ассоциирующими с прослоями углистого вещества вмещающей терригенной рамы.

Следующий, еще более низкотемпературный (Т<sub>гом.</sub> 270–320 °С), полиметаллический парагенезис представлен сфалеритом, халькопиритом второй генерации, галенитом, тетраэдритом и, в зависимости от участка месторождения, в эту ассоциацию еще могут входить буланжерит, бурнонит, кубанит, пирротин второй генерации и самородное золото третьей генерации.

В пределах этой ассоциации, как и в предыдущем случае, наблюдается обогащение сульфидов тяжелым изотопом по сравнению с предыдущей ассоциацией. Значения  $\delta^{34}$ S равные 12.3, 10.6 и 9.2 ‰ в тетраэдрите, сфалерите и галените (Преображенский участок), соответственно, исключают возможность кристаллизации данных минералов из раствора с теми же физико-химическими характеристиками, что имел рудообразующий раствор предыдущего температурного парагенезиса. То есть в рудообразующей системе произошла смена физикохимических параметров, приведшая к обогащению сульфидов полиметаллической ассоциации тяжелым изотопом серы. Тем не менее, в данной ассоциации имеет место изотопный сдвиг в паре сфалерит-галенит, что подтверждает их кристаллизацию в рамках одного парагенезиса. Попытка применить эту пару в качестве геотермометра дала слишком завышенную температуру (422 °C) их равновесной кристаллизации, что не соответствует температурам образования полиметаллических ассоциаций. Причиной этому, вероятно, является то, что исследуемый материал для каждого минерала был отобран из разных скважин, находящихся на значительном удалении (400 м) друг от друга, и, как следствие, физико-химические параметры рудообразующей среды для одной и той же ассоциации могли отличаться на разных участках. Это может быть обусловлено сложным строением самой интрузии, неоднородностью состава вмещающих пород и, как следствие, разной степенью контаминации рудных растворов вмещающим веществом, смешения с метеорными и метаморфогенными водами и т. д.

Температура, рассчитанная в паре сфалерит-галенит, оказалась, в среднем, на 130 °C выше температуры, полученной по флюидным включениям. Поскольку минеральные пары могут давать геологически приемлемые температуры до тех пор, пока эти два минерала формируются в равновесии с материнскими растворами, однородными по температуре и химическим характеристикам (например,  $\delta^{34}S_{\Sigma s}$ , pH и  $fO_2$ ) [Rye, Ohmoto, 1974], это позволяет с большей вероятностью предположить, что минералы формировались в разных условиях или из совершенно разных растворов.

Таким образом, исследования изотопного состава серы сульфидов различных парагенетических ассоциаций, выделенных на основе структурно-текстурных взаимоотношений минералов, выявили следующие закономерности распределения изотопов серы при рудоотложении:

 наиболее ранние генерации сульфидов, приуроченные к ассоциациям сульфидизированного монцонит-порфира и пирит-арсенопиритовой ассоциации, характеризуются умеренно отяжеленным составом серы, который был свойственен рудным флюидам на начальных стадиях рудогенеза и, вероятно, наиболее приближен к общему составу серы интрузии на момент внедрения;

– на месторождении отмечена общая тенденция к увеличению содержания тяжелого изотопа серы в сульфидных минералах от ранних парагенетических ассоциаций к поздним, однако между тремя участками отмечены существенные различия в изотопном составе серы сульфидов, что, вероятно, объясняется локальными структурными факторами, повлиявшими на физико-химические параметры рудообразующих растворов. При этом, в пределах каждого отдельного участка также сохраняется тенденция сдвига изотопного состава минералов в сторону больших значений  $\delta^{34}$ S от более высокотемпературных ассоциаций к более низкотемпературным. Это, в свою очередь, также подтверждает невозможность образования данных температурных парагенезисов вследствие эволюции рудного флюида, обусловленной только лишь снижением температуры в ходе рудоотложения.

Закономерное обогащение сульфидов каждой последующей генерации тяжелым изотопом параллельно отражает увеличение содержания изотопа <sup>34</sup>S в сульфидах по направлению от внутренних зон экзоконтакта к внешним. Это можно объяснить, во-первых, возрастанием величины pH рудных растворов в том же направлении. При миграции растворов от внутренних зон к внешним происходит сокращение ореола гидротермально-метасоматически измененных пород и увеличение количества неизмененных карбонатов. При взаимодействии с вмещающими карбонатами (особенно с доломитами) pH растворов повышается. Поскольку увеличение pH способствует перераспределению соотношений форм серы в растворе и, как следствие, обогащению H<sub>2</sub>S<sub>водн</sub> изотопом <sup>34</sup>S, кристаллизующиеся в таких условиях сульфиды будут изотопно-тяжелее по сравнению с более высокотемпературными сульфидами внутренних зон. Во-вторых, утяжелению изотопного состава серы, очевидно, способствовала контаминация рудных растворов осадочными сульфатами.

### Литература

Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 456 с.

Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Туркина О.М., Гимон В.О., Абрамов Б.Н. Култуминское золото-медно-железо-скарновое месторождение (Восточное Забайкалье, Россия): петрохимические особенности магматизма и процессы рудообразования // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 6. С. 749–771. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1. 360 с.

Салихов В.С., Груздев Р.М. Геолого-структурные особенности Култуминского гранитоидного массива (юго-восточное Забайкалье) // Вестник Забайкальского государственного университета. 2013. № 6 (97). С. 48–55.

Rye R.O., Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis // Economic Geology. 1974. Vol. 69. P. 826–842.

Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes // Geochemical Journal. 1968. Vol. 2. P. 29–49.

В.Д. Бровченко<sup>1</sup>, М.В. Меркулова<sup>2</sup>, Й. Ситтнер<sup>2,3</sup>, А.Д. Ренно<sup>3</sup> <sup>1</sup> – Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН, г. Москва valeriiabrovchenko@gmail.com <sup>2</sup> – Гентский университет, г. Гент <sup>3</sup> – Институт Гельмгольца по технологии ресурсов, г. Фрайберг

## Форма нахождения Pd в минералах норильских руд по данным рентгеновской спектроскопии поглощения

На сегодняшний день Pd, один из наиболее дорогостоящих критических металлов, широко применяется в автомобильной, электронной и химической промышленности. Россия является лидером по добыче Pd, основная часть запасов которого сосредоточена в месторождениях Норильско-Талнахского рудного узла. В рудах магматических Cu-Ni-ЭПГ месторождений сосуществуют две основные формы нахождения Pd: 1) в собственных минералах, 2) в качестве примеси в пентландите. Наиболее распространенными минералами Pd Норильских месторождений являются атокит, брэггит, высоцкит, паоловит, котульскит, соболевскит и т. д.; Pd также встречается в минералах платины [Sluzhenikin, 2011]. Как правило, они образуют редкие зерна размером до 50 мкм, часто в срастании с другими минералами платиновой группы (МПГ).

Другим важным носителем Pd в природе является пентландит. В рудах J-M рифа месторождения Стиллуотер (США) его содержание в пентландите достигает 9.8 мас. %. По данным [Li, Ripley, 2006] столь значительное обогащение Pd происходило не при первичном магматическом процессе, а при гидротермальной ремобилизации минералов Pd и последующем обогащении пентландита. Однако существование в рудах ортомагматических ассоциаций не измененного пентландита с содержанием Pd до 4 мас. % [Li, Ripley, 2006], говорит в пользу первичного обогащения сульфидного расплава, из которого образовались руды J-M рифа.

В природно-закаленных ортомагматических сульфидных рудах г. Рудной месторождения Норильск 1 содержание Pd в пентландите достигает 4.62 мас. %. Палладий, как и другие элементы, характеризуется гетерогенным распределением среди образцов, а также зональным обогащением на контактах отдельных зерен. Коэффициент распределения Pd между моносульфидным твердым раствором и промежуточным твердым раствором (D(MSS/ISS)) варьирует от ~0.1 до ~1 × 10<sup>-3</sup> [Liu, Brenan, 2015]. Характер гетерогенности концентраций Pd в контактовом пентландите согласуется с коэффициентами распределения: содержание Pd в пентландите увеличивается от границы с MSS к границе с ISS, что указывает на его перитектическое происхождение путем реакции раннего MSS с остаточной жидкостью [Kitakaze et al., 2016], а также подтверждает, что обогащение Pd происходило в супрасолидусных условиях. Вопрос о форме нахождения Pd в природном и синтетическом пентландите до сих пор остается дискуссионным. Один из методов, позволяющих узнать кристаллохимические характеристики элемента в минералах, метод трансмиссионной электронной микроскопии с фокусируемым ионным пучком (TEM FIB) [Wirth et al., 2013]. С помощью этого метода [Junge et al., 2015] установлено четыре формы вхождения Pd в пентландит руд Бушвельда: 1) нановключения МПГ и твердые растворы: 2) гомогенный, 3) частично упорядоченный и 4) упорядоченный со сверхструктурой. Нановключения представлены преимущественно Pt-Pd-Sn, Pt висмутидами и Pt теллуридами, атокитом (Pd<sub>3</sub>Sn) и Pt-(Fe,Cu) сплавами. Содержание Pd в изученном пентландите, в среднем, составляло 390 г/т, что значительно ниже содержания Pd в пентландите руд г. Рудной. Такие уникальные образцы позволили поставить задачу по изучению формы нахождения Pd в природных зернах пентландита.

Еще одним методом, позволяющим узнать характер связей элемента в минерале, является метод рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS). Метод дает полную картину о состоянии атома (XANES спектроскопия) и его окружении (EXAFS спектроскопия). Однако приборные ограничения, а также ограничения, связанные со сложным химическим составом сульфидов, не позволяют измерять незначительные концентрации Pd, в среднем, не превышающие 0.05 мас. % в большинстве пентландитов.

С помощью этого метода пентландит г. Рудной проанализирован на источнике синхротронного излучения Swiss Light Source (SLS) в исследовательском центре Института Пауля Шеррера (PSI) в Швейцарии. В ходе работы были получены карты микрорентгенофлуоресцентного анализа (µXRF) при энергии 3.174 кэВ, отвечающей краю поглощения Pd, со сфокусированным рентгеновским пучком (4×4 мкм<sup>2</sup>) и с шагом от 1 до 5 мкм. С помощью µXRF карт определялись местоположения «горячих точек» наибольшего содержания Pd в образцах. Впоследствии для этих точек были получены спектры рентгеновского поглощения с высоким разрешением по энергии (HR-XAS). Спектры HR-XAS для L<sub>2</sub>-края поглощения Pd (3.174 кэВ) снимались в диапазоне энергий 3.1-3.3 кэВ на экспериментальной станции РНОЕNIX I источника синхротронного излучения SLS при среднем токе 400 мА. Монохромотизация синхротронного излучения проводилась с использованием кристалла-монохроматора Si(111). Рентгеновский пучок был сфокусирован до размера 4 мкм<sup>2</sup> с помощью КБ кристаллов отражателей (Kirkpatrick-Baez mirrors). Чтобы сравнить спектры различных форм нахождения и концентраций Pd, в качестве стандартов были изготовлены спрессованные шашки с содержаниями Pd 0.05, 0.3-0.5 и 3-5 мас. % и концентрированные порошки состава PdS, PdCl,, PdSO, В качестве стандартов также использовались спектры, измеренные в зернах некоторых МПГ из руд норильских месторождений из коллекции Минералогического музея Университета г. Фрайберга (Германия). В качестве стандарта металлической формы Pd использовалась Pd фольга. Ее измерение проводилось два раза в сутки и при каждой смене параметров. В ходе сравнения всех полученных спектров XAS для Pd фольги не обнаружены отличия в энергетической позиции края поглощения, что говорит о постоянстве энергии во время измерений. Нормализация, обработка и сравнение спектров поглощения (XANES) были осуществлены в программе Athena [Ravel, Newville, 2005], анализ и визуализация µXRF карт – в программе РуМСА [Sole et al., 2007].

Полученные µXRF карты распределения Pd согласуются с ранее опубликованными картами (рентгеноспектрального микроанализа и ЛА ИСП МС) [Brovchenko et al., 2020] и показывают, что Pd распределен гетерогенно в сульфидах г. Рудной. Распределение Pd положительно коррелирует с таковым для Ni и отрицательно – для Cu. Это свидетельствует о том, что «горячие точки» Pd находятся именно в пентландите, а не в ISS и MSS. В местах высокой концентрации Pd XRF спектры не содержат пик Pt, что исключает возможность того, что Pd находится в МПГ. Сравнение спектров поглощения (XANES) для Pd в пентландите, Pd



Рис. Сравнение спектров рентгеновского поглощения (XAS) для различных форм Pd.

Pd в Pn – палладий в пентландите руд г. Рудной; Pd метал. – металлический палладий в Pd фольге; Pd в атоките – Pd в атоките (Pd,Sn) из руд Норильских месторождений.

в металлической форме (Pd фольга) и Pd в МПГ показывает большие отличия в форме всех спектров (рис.). Соответственно, можно утверждать, что Pd в пентландите не находится ни в металлической форме, ни в микровключениях МПГ, а входит в кристаллическую решетку пентландита. Энергетическая позиция белой линии (3173.8 эВ) спектра Pd в пентландите сходна с позицией белой линии спектров Pd в МПГ. Это свидетельствует о том, что Pd в пентландите имеет номинальную степень окисления +2, соответственно, мы можем предположить, что он замещает атомы Fe или Ni.

Для более точного определения атомного окружения Pd в пентландите и расшифровки параметров состояния его атомов требуется подробный анализ высокоэнергетической части спектра поглощения (EXAFS), а также дополнительные измерения спектров поглощения для К-края Pd. Эти измерения планируется провести на источнике синхротронного излучения ESRF в г. Гренобль (Франция) в 2021 г.

Авторы выражают благодарность С.Ф. Служеникину за консультации, а также К.Н. Борка и Т. Хутвелкеру за помощь в подготовке данных. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-05-70073).

#### Литература

Brovchenko V.D., Sluzhenikin S.F., Kovalchuk E.V., Kovrigina S.V., Abramova V.D., Yudovskaya M.A. Platinum group element enrichment of natural quenched sulfide solid solutions, the Norilsk 1 deposit, Russia // Economic Geology. 2020. Vol. 115.  $\mathbb{N}$  6. P. 1343–1361.

Junge M., Wirth R., Oberthür T., Melcher F., Schreiber A. Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa // Mineralium Deposita. 2015. Vol. 50. №. 1. P. 41–54.

*Kitakaze A., Machida T., Komatsu R.* Phase relations in the Fe–Ni–S system from 875 to 650 °C // The Canadian Mineralogist. 2016. Vol. 54. P. 1175–1186.

*Li C., Ripley E.M.* Formation of Pt–Fe alloy by desulfurization of Pt–Pd sulfide in the J–M reef of the Stillwater complex, Montana // The Canadian Mineralogist. 2006. Vol. 44. P. 895–903.

*Liu Y., Brenan J.*, Partitioning of platinum-group elements (PGE) and chalcogens (Se, Te, As, Sb, Bi) between monosulfide-solid solution (Mss), intermediate solid solution (Iss) and sulfide liquid at controlled fO<sub>2</sub>–fS<sub>2</sub> conditions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. Vol. 159. P. 139–161.

*Ravel B., Newville M.* ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // Journal of Synchrotron Radiation. 2005. Vol. 12. P. 537–541.

*Sluzhenikin S.F.* Platinum-copper-nickel and platinum ores of Norilsk Region and their ore mineralization // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. №. 6. P. 1288–1301.

*Solé V.A., Papillon E., Cotte M., Walter P., Susini J.* A multiplatform code for the analysis of energydispersive X-ray fluorescence spectra // Spectrochimica Acta. Part B. 2007. Vol. 62. P. 63–68.

*Wirth R., Reid D., Schreiber A.* Nanometer-sized platinum-group minerals (PGM) in base metal sulfides: New evidence for an orthomagmatic origin of the Merensky reef PGE ore deposit, Bushveld Complex, South Africa // The Canadian Mineralogist. 2013. Vol. 51. P. 143–155.

**3.Т. Абдрахманова, А.Н. Кан, Р.В. Юн, С.А. Ефименко** ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Караганда Serg\_yef@mail.ru

## Решение задачи максимального охвата балансовых компонентов при проведении РФА геологоразведочных проб в ТОО «Корпорация Казахмыс»

ТОО «Корпорация Казахмыс» является крупнейшим производителем катодной меди в Казахстане. Шахты и карьеры ПО «Жезказганцветмет», ПО «Балхашцветмет» и ПО «Карагандацветмет» разрабатывают месторождения медьсодержащих полиметаллических руд очень сложного вещественного состава: Жезказган, Жаман-Айбат, Жиландинская группа (Итауз, Восточная Сарыоба, Западная Сарыоба, Кипшакпай, Карашошак), Конырат, Саякская группа, Шатырколь, Нурказган, Абыз, Акбастау, Кусмурын.

Запасы руд и металлов вышеуказанных месторождений утверждены протоколами Государственных комиссий по запасам (ГКЗ) полезных ископаемых СССР и РК. Согласно этим протоколам максимальный список основных и сопутствующих компонентов по всем месторождениям, разрабатываемым ТОО «Корпорация Казахмыс», достигает 15 – это Си, Pb, Zn, Ag, Au, Re, S (сульфидная), Se, Te, Mo, Cd, As, Co, In, Hg. Следовательно, содержания этих элементов должны (в идеале) измеряться переносными и стационарными энергодисперсионными рентгенофлуоресцентными (EDXRF) спектрометрами, которые анализируют геологоразведочные пробы, т. е. определение содержаний этих 15 элементов является конечной целью аппаратурных и методических EDXRF исследований, ведущихся в корпорации. Достижение этой цели позволит с максимальной информативностью проводить геологоразведочные работы во всех горных подразделениях ТОО «Корпорация Казахмыс» и существенно сократить затраты на химический анализ, т. к. химические анализы проб с рудных пересечений будут заказываться не «вслепую», а в полном соответствии с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В ТОО «Корпорация Казахмыс» с 1971 г. применяется рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) и опробования (РФО) руд, поэтому все лаборатории рентгенофлуоресцентного анализа оснащены EDXRF лабораторными спектрометрами, в частности, РЛП-21Т (ТОО «Аспап Гео», г. Алматы, Казахстан), различных модификаций.

Спектрометр РЛП-21Т (модификация 2010 г.) позволяет одновременно определять содержания 31 элемента (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Mo, Fe, Se, As, Ba, W, Bi, Ti, Cr, Mn, V, Ni, Al, Si, S, Ca, Ga, Br, Sr, Zr, Rb, Y, Nb, Pd, U, Th), причем легкие элементы (S, Si, Al) определяются без использования вакуума или инертного газа и за одно измерение с остальными элементами. Экспозиция измерений – 150 с. Предел обнаружения Ag (критерий 30) составляет 0.76 г/т. Спектрометр РЛП-21Т (2010) базовой комплектации «закрывает» 10 элементов (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Co, Mo, Se, As, S) из вышеприведенного списка.

Один из спектрометров РЛП-21Т (2010) оснащен опцией «РФА на рений». Данная опция позволяет определять содержания 19 элементов: Re, Cu, Zn, Pb, K, Ca, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, As, Se, Ba (оценка), S (оценка), W. Исследования показали, что спектрометр обеспечивает точность РФА по III категории, начиная с содержаний Re 1.5+ г/т, при экспозиции измерений 500 с. Эта опция используется в отдельном режиме. Таким образом, спектрометр РЛП-21Т (2010) «закрывает» 11 элементов списка, и «не закрытыми» остаются четыре элемента – Au, Te, In, Hg.

Следующий этап – это оснащение лабораторий РФА спектрометрами РЛП-21Т новейшей модификации и, в частности, РЛП-21Т (2020) (рис. 1). В этих спектрометрах используется рентгеновская трубка с напряжением 60 кВ; FAST SDD детектор площадью 70 мм<sup>2</sup>; турель, рассчитанная на 10 (а не девять, как раньше), кювет с пробами (сами кюветы и по высоте, и по диаметру больше); шесть режимов работы, главные из которых: «Общая» на 40 элементов и соединений (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Fe, S<sub>общ</sub>, SiO<sub>2</sub>, Mo, Se, CaO, Mn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P, R, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pd, Sn, Sb, BaSO<sub>4</sub>, Ta, W, Hg, Bi, Th, U) и «Общая La» на 42 элемента (то же, что и в режиме «Общая», плюс In, Te); режимы «ТеФ» и «LaФ» ( $\Phi$  – фильтр) для высокоточного РФА при низких (<1.0 г/т) содержаниях Ag, Cd, Te, In, Se и ряда других элементов; регулируемая экспозиция измерений – от 80 до 150 с.

В таблицу «Процентное содержание элементов» спектрометра РЛП-21Т (2020) включены, в частности, In, Sn, Sb и Te по сравнению с таблицей «Процентное содержание элементов» спектрометра РЛП-21Т (2010). Ввод этих элементов потребовал существенной переработки рентгенооптической схемы датчика спектрометра, замены мишени из теллура на мишень из лантана и программного обеспечения. Таким образом, в сегменте «Лабораторный РФА» из всего списка основных и сопутствующих элементов остались не «закрытыми» только Au и частично Re.

Теперь подробнее остановимся на ситуации с охватом списка основных и сопутствующих элементов в сегменте «РФО руд и керна». До 2017 г. для целей РФО использовались переносные EDXRF спектрометры РПП-12 (ТОО «Аспап Гео», г. Алматы, Казахстан). Спектрометр РПП-12 – это радиоактивный источник закрытого типа плутоний-238 с пропорциональным детектором излучений СИ-1, устройством регистрации и обработки результатов. Ре-



Рис. 1. EDXRF спектрометр РЛП-21Т (2019).

гистрирует четыре элемента (Cu, Pb, Zn, Fe). Очевидно, что этот спектрометр, закрывающий всего три элемента списка, необходимо было бы заменить на спектрометр с большим списком определяемых элементов. Для этого следовало бы: а) перейти на использование рентгеновской трубки – это расширит верхний энергетический интервал возбуждающего излучения и, следовательно, список определяемых элементов (в частности, определять содержания Ag и Cd); б) перейти на использование полупроводниковых (Si–Pin и SDD) детекторов с более высоким энергетическим разрешением. С 2017 г. на рудники начали поступать переносные EDXRF спектрометры РПП-12П и РПП-12Т.

Спектрометр РПП-12П должен был заменить спектрометр РПП-12. Спектрометр РПП-12П – это радиоактивный источник закрытого типа плутоний-238 с кремниевым дрейфовым детектором SDD площадью 25 мм<sup>2</sup> с термоохлаждением и энергетическим разрешение 140 эВ по линии 5.9 кэВ; беспроводной передачей сигнала от датчика к прибору; смартфоном CAT s60 с ударопрочным корпусом (вместо устройства регистрации и обработки результатов). Регистрирует 12 элементов: Cu, Zn, Pb, Fe, Ba, K, Ca, Ti, Mn, Ni, As, Sr. Однако этот спектрометр «закрывает» только пять элементов списка.

Спектрометр РПП-12Т разрабатывался для определения предельно низких (1 г/т +) содержаний Ag, Cd и ряда других элементов. Спектрометр РПП-12Т (рис. 2) включает: детектор SDD (S = 25 мм<sup>2</sup>, термоохлаждение, разрешение 140 кэВ по линии 5.9 кэВ); рентгеновскую трубку (50 кВ, 10 Вт); до 4 см<sup>2</sup> площади сбора аналитической информации с поверхности объекта; беспроводную передачу информации от датчика к устройству регистрации и обработки информации; серийный смартфон с операционной системой Android, с защитой класса IP67 и мощным (8000 мАч) аккумулятором; устройство для проведения РФА порошковых проб; три рабочих режима: естество, керн, порошок; комплект из двух (по 1.0 м) штанг (после окончания гарантированного срока можно дополнительно заказать 2–3 штанги); варианты исполнения – шахтный и карьерный (керновый); вес датчика – не более 1.5 кг. Регистриует 34 элемента: Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, As, Ba, Fe, Mo, Mn, Ti, V, Cr, Co, K, Ca, Ni, Ga, Br, Rb, Sr, Zr,



Рис. 2. EDXRF спектрометр РПП-12Т.

Y, Nb, Sn, Sb, Bi, Se, In, Pd, Te, W, Th, U. Спектрометр РПП-12Т закрывает 11 элементов из списка. «Незакрытыми» остаются Au, S, Re, Hg.

Спектрометр РЛП-21Т может быть применим для определения содержаний Au посредством прямого анализа (без использования кислотного разложения навесок проб и осаждения золота на твердый экстрагент). Например, по заказу Аналитической лаборатории TOO «Центр Консалтинг» TOO «Аспап Гео» разработало модификацию спектрометра РЛП-21Т на 42 элемента (без Те). В таблице 1 приведен фрагмент таблиц «Процентное содержание элементов» двух породных проб, в которые методом добавок были введены соответственно 10 и 20 г/т Au.

Результаты получились весьма обнадеживающими. Следует провести дополнительные исследования на пробах с меньшими содержаниями Au. Однако даже если максимально оптимизировать условия возбуждения линий L-серии Au, увеличить экспозицию измерений, перейти на прессование проб, вряд ли удастся уверенно определять содержания Au <1 г/т. В настоящее время проводятся исследования по выяснению возможности проведения РФА на Au руд месторождения Абыз с помощью спектрометра PПП-12T, используя коэффициенты множественной корреляции с другими элементами. Но этот вариант может получиться только на рудах месторождения Абыз с повышенными содержаниями Au по сравнению с другими месторождениями, разрабатываемыми рудниками TOO «Корпорация Казахмыс». С переносными EDXRF спектрометрами достичь положительных результатов при прямом (без корреляции) РФО керна скважин на золото на всех месторождениях TOO «Корпорация Казахмыс» на данный момент невозможно.

Считаем уместным остановиться на следующем моменте. Рынок ядерно-геофизической аппаратуры наводнен переносными зарубежными EDXRF спектрометрами: Delta Professional, Delta Premium, VANTA фирмы Olympus Scientific Solutions Americas Corporation (США), S1 TITAN 800 фирмы Bruker AXS Handheld LTD (США), The Niton XL, калибровка 3t 950GPK GOLDD+ и The Niton XL3t 955 Ultra Mining Analyzer фирмы Thermo Fisher Scientific Inc. (США), EDX Pocket фирмы Skyray Instrument (Китай) и другими. Считается, что они могут определять содержания Au. Как правило, это не более чем маркетинговый прием. В действительности, точность РФО на Au, примерно такая, как показано в табл. 2, из которой видно, что погрешности РФА на Au, Te и Sn превышают определенные содержания этих элементов.

Ни ТОО «Аспап Гео» (г. Алматы, Казахстан) с аппаратурой РПП-12Т, ни ООО «НПО «Спектрон» (г. Санкт-Петербург, Россия) с аппаратурой СПЕКТРОСКАН-GEO, ни ООО «Научно-производственная компания «АТОМ Электроникс» (г. Екатеринбург, Россия) с аппаратурой МАРФ-003, ни Elvatech Ltd. (г. Киев, Украина) с аппаратурой ElvaX Geo не указывают, что определяют содержания Au, так как отвечают за достоверность результатов РФО.

Таблица 1

## Фрагмент «Таблиц содержаний элементов», полученных по результатам РФА проб Элемент Содержание Элемент Содержание

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание			
с добавкой 10 г/т Au						
Lu	<0.0001 %	Та	<0.001 %			
W	<0.001 %	Au	$10.17 \pm 0.60$ г/т			
Bi	<0.001 %	Th	$6.81\pm0.50~\textrm{r/t}$			
	с добав	вкой 20 г/т Au				
Lu	<0.0001 %	Та	<0.001 %			
W	<0.001 %	Au	$22.82 \pm 0.66$ г/т			
Bi	<0.001 %	Th	$6.88\pm0.50~\textrm{g/t}$			

гезультаты г ФО образца руды на спектрометре глп–21л	Результаты	РФО образца	руды на	спектрометре	РЛП-21ЛА
--	------------	-------------	---------	--------------	----------

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Ag	$0.1052\pm 0.0012~\%$	Sn	$0.0009 \pm 0.0018~\%$
Sb	$0.0252 \pm 0.002~\%$	Pb	$0.2037 \pm 0.0029~\%$
Bi	$0.0038 \pm 0.0016~\%$	Au	$0.0031 \pm 0.0035~\%$
In	$0.0103 \pm 0.0014~\%$	Te	$0.0012 \pm 0.0018~\%$

Таким образом, в сегменте «лабораторные спектрометры» спектрометром РЛП-21Т (2020 г., 42 элемента) удалось обеспечить РФА 13 из 15 элементов списка балансовых компонентов. Опцией «РФА на Re» в спектрометре РЛП-21Т (2010 г., 19 элементов) обеспечен РФА на Re с содержаниями 1.5+ г/т. В сегменте «переносные спектрометры» спектрометром РПП-12Т (2017 г., 34 элемента) удалось обеспечить РФО 11 из 15 элементов списка балансовых компонентов.